

Hochdruckuntersuchungen zum Doniach-Modell und quantenkritischen Verhalten an $Ce_2T_3Ge_5$ ($T = Ir, Pd$) und $CeCoGe_{3-x}Si_x$ ($x = 0.75, 0.9$)

Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades einer
Doktorin der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte
Dissertation

von
Anja Tatjana Brigitta Rosch
aus Stadthagen

1. Referent: Prof. Dr. A. Eichler
2. Referent: Prof. Dr. J. Litterst
eingereicht am: 13.10.03
Disputation am: 13.01.04

Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät, vertreten durch den Mentor, in folgendem Beitrag vorab veröffentlicht:

Publikationen:

S.N. de Medeiros, M.A. Continentino, M.T.D. Orlando, M.B. Fontes, E.M.

Baggio-Saitovitch, A. Rosch, A. Eichler: „Quantum critical point in $CeCo(Ge_{1-x}Si_x)_3$ “
in Physica B 281 & 282 (2000) 340-342

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	9
2	Kondo-Gitter im Doniach-Diagramm	15
2.1	Der Kondo-Effekt	15
2.2	Die RKKY-Wechselwirkung	18
2.3	Fermi-Liquids	19
2.4	Das Phasendiagramm nach Doniach	20
3	Materialeigenschaften der $Ce_2T_3X_5$-Verbindungen	23
3.1	$Ce_2Pd_3Ge_5$	25
3.2	$Ce_2Ir_3Ge_5$	26
3.3	$Ce_2Pt_3Ge_5$	28
3.4	$Ce_2Ni_3Ge_5$	28
3.5	$Ce_2Rh_3Ge_5$	29
3.6	Silizium-Verbindungen	32
4	Messungen der magnetischen Suszeptibilität	35
4.1	Die Drucktechnik	35
4.2	Das Messprinzip	37
4.3	Magnetische Phasenübergänge in der Suszeptibilität	40
5	Ergebnisse der AC-Suszeptibilität an $Ce_2T_3Ge_5$	47
5.1	$Ce_2Ir_3Ge_5$	47

5.2	$Ce_2Pd_3Ge_5$	51
5.3	Diskussion der Druck- und Legierungsexperimente	56
6	Der quantenkritische Bereich	65
6.1	Der Mehrkanal-Kondo-Effekt	65
6.2	Der Quantenphasenübergang	66
6.3	Strukturell ungeordnete Systeme	69
6.4	Bildung einer Griffiths-Phase	70
6.5	Empirische Erkenntnisse	71
7	Materialeigenschaften von $CeCoGe_{2,1}Si_{0,9}$ und isostruktureller Verbindungen	75
7.1	Das Legierungssystem $CeCoGe_{3-x}Si_x$ und verwandte Systeme	75
7.1.1	Der Magnetismus von $CeCoGe_3$, $CeCoSi_3$ und Zwischenlegierungen	76
7.1.2	Das Verhalten anderer isostruktureller Legierungen	80
7.2	Das Doniachsche Phasendiagramm	86
7.2.1	Einordnung ins Phasendiagramm	86
7.2.2	Bestimmung der Kondo-Temperatur	88
7.3	Der quantenkritische Bereich von $CeCoGe_{3-x}Si_x$	96
8	Zur Messung der spezifischen Wärme	99
8.1	Vorangestellte Untersuchungen	99
8.2	Die Druckpräparation	99
8.3	Geeignete Messverfahren zur Bestimmung von $C(p, T)$	102
8.3.1	Die AC-Methode	103
8.3.2	Die Relaxationsmethode	104
8.3.3	Die adiabatische Methode	105
8.3.4	Berücksichtigung der Integrationszeit der Messbrücke	106
8.4	Vergleich von AC- und Relaxationsmethode im Experiment	109
8.4.1	Interpretation der Daten der AC-Methode	110
8.4.2	Neues thermisches Modell in der Relaxationsmethode	117
8.5	Experimenteller Aufbau	126
8.6	Auswertung der Messergebnisse	128

9	Experimente an $CeCoGe_{2.25}Si_{0.75}$ und $CeCoGe_{2.1}Si_{0.9}$	131
9.1	Ergebnisse aus der AC-Suszeptibilität	131
9.2	Vergleich mit den Widerstandsdaten	134
9.3	Ergebnisse aus der Kalorimetrie	138
9.4	Auswertung und Diskussion	140
9.4.1	Bestimmung der Néeltemperatur	140
9.4.2	Quantenkritisches Verhalten	144
9.4.3	Vergleich mit Legierungsexperimenten	146
9.4.4	„Upturn“ bei tiefen Temperaturen	153
9.5	Messungen unter zusätzlichem Einfluss eines äußeren Magnetfeldes	157
9.6	Plausibilitätsbetrachtung	162
9.7	Abschlusshypothese	164
10	Zusammenfassung und Ausblick	167
A	Anhang	169
A.1	Neues Spulensystem zur Charakterisierung	169
A.2	Extraktion der Fremdphasen	172
A.3	Supraleitender Übergang in der AC-Suszeptibilität	181

1 Einleitung

Der Fokus dieser Arbeit richtet sich auf die Untersuchung von Kondo-Gittern. Dabei handelt es sich um intermetallische Verbindungen, die regelmäßig auf Gitterplätzen angeordnet bestimmte Lanthanide (meist Cer, seltener Ytterbium, Samarium) oder Actinide (meist Uran) enthalten [1],[2]. Diese liegen als Ionen mit unvollständig aufgefüllten f-Schalen vor und können unter bestimmten Umständen ein lokalisiertes magnetisches Moment tragen [3]. Eingebettet in die metallische Matrix des Legierungspartners (diverse Übergangsmetalle und evtl. Germanium oder Silizium) stellen diese Momente ein Streuzentrum für die Leitungsbandelektronen dar.

Es ist lange bekannt, dass vereinzelte magnetische Störstellen den elektrischen Widerstand von Metallen bei tiefen Temperaturen stark beeinflussen können. Das bei solchen Systemen oberhalb einer charakteristischen Temperatur T_K auftretende Minimum mit einem vorhergehenden logarithmischen Abfall konnte von Kondo theoretisch erklärt werden [4]. Seine Berechnungen zeigen, dass bei dieser Streuung ein Austausch der magnetischen Momente zwischen den beiden Streupartnern stattfindet. Zum einen führt dieser Spin-Flip-Prozess zu einem mit zunehmender Streuung -also abnehmender Temperatur- schwächer werden- den magnetischen Moment der Störstelle, bis es bei T_K vollständig abgeschirmt ist. Zum anderen stellt er eine zusätzliche Wechselwirkung für die Leitungsbandelektronen dar, da ja nur Elektronen mit passend ausgerichtetem Spin gestreut werden können.

Wie die späteren exakten Lösungen für diesen Einzelionen-Kondo-Effekt zeigen, werden die Wechselwirkungen mit Annäherung an die Kondo-Temperatur so stark, dass sich quasi-gebundene Zustände bilden, die zu einer resonanzartigen Erhöhung der Zustandsdichte in der Nähe der Fermikante führen [5].

1 Einleitung

In konzentrierten Kondosystemen führt die Anhäufung dieser Streuprozesse zu einer drastischen Steigerung der Zustandsdichte, was von einem ebenso großen Anstieg des Sommerfeldkoeffizienten γ begleitet ist. Messungen der spezifischen Wärme belegen Werte bis zu 1000 mJ/mol K [6]. Da diese Erhöhung dem Zuwachs der effektiven Masse zugeschrieben wird, tragen Substanzen ab einem γ von 100 mJ/mol K auch den Namen Heavy Fermions bzw. Schwere Fermionen.

Typische Vertreter sind beispielsweise die Legierungen $CeAl_3$ und $CeCu_6$. Neben der großen effektiven Masse haben diese Substanzen noch weitere Gemeinsamkeiten in ihren Tieftemperatur-Eigenschaften [7]. So sind die reduzierte spezifische Wärme und die Suszeptibilität temperaturunabhängig. Dies sind grundsätzlich die gleichen Verläufe, wie man sie für normale Metalle erhält, aber die Messwerte sind -entsprechend der großen effektiven Masse- stark erhöht. Außerdem findet man im elektrischen Widerstand ein T^2 -Gesetz, was auf eine starke Elektron-Elektron-Streuung hinweist, wobei auch hier die Proportionalitätskonstante A , die ebenfalls von der Masse der Streupartner abhängt, sehr groß ist. Anzeichen für eine magnetische Ordnung gibt es bei diesen Materialien praktisch keine.

Nozières konnte zeigen, dass unter bestimmten Voraussetzungen schwere Fermionen innerhalb der von Landau aufgestellten Theorie der Fermi-Liquids beschrieben werden können [8]. Im Rahmen dieser Betrachtungen werden statt der komplizierten Wechselwirkungen innerhalb von Vielteilchensystemen der Einfluss ihrer Anregungen auf die thermodynamischen und Transporteigenschaften des Systems untersucht. Diese Anregungen bilden selbst wieder fermionische Quasiteilchen, und der Zustand des Systems hängt von der statistischen Verteilung dieser Anregungen ab [9].

Neben dem Kondo-Effekt tritt zwischen den magnetischen Momenten auch eine über die Leitungsbandelektronen vermittelte magnetische Kopplung auf. Diese RKKY-Wechselwirkung führt je nach Abstand der f-Atome zu einer ferro- oder antiferromagnetischen Ausrichtung ihrer Momente [10].

Es liegt auf der Hand, dass der das magnetische Moment abschirmende Kondo-Effekt der Bildung einer magnetischen Ordnung entgegen steht. Da auch die charakteristische Energie der RKKY-Wechselwirkung von der Hybridisierung der f-Elektronen mit den Leitungsbandelektronen abhängt, ist der Grundzustand einer Legierung mit schwächerer Hybridisie-

rung magnetisch. Bei sehr starker Hybridisierung ist das Moment nicht mehr genügend lokalisiert und es tritt zwischenvalentes Verhalten auf. Mit der Einführung einer gemeinsamen Kopplungskonstante J für beide Wechselwirkungen konnte Doniach ein Phasendiagramm aufstellen, welches mit wachsendem J den Übergang vom Magnetismus stark lokalisierter Momente zum Bereich der schweren Fermionen beschreibt [11]. Beim Verschwinden der magnetischen Ordnung erwartet er einen Phasenübergang zweiter Ordnung, sodass Substanzen mit einer Kopplungskonstanten, die nur wenig kleiner als die kritische ist, Antiferromagneten mit stark abgeschirmten Momenten darstellen. Diese Kopplungskonstante hängt natürlich von der Zusammensetzung eines Materials ab, kann aber auch durch Einwirkung von Druck verändert werden [13].

Das Doniach-Diagramm beruht auf der Betrachtung einer eindimensionalen Kondokette und kann nicht ohne weiteres auf den dreidimensionalen Fall übertragen werden. Es ist aber sehr intuitiv und wurde erfolgreich für die Interpretation der experimentellen Ergebnisse verschiedener Ce-basierter Legierungen eingesetzt. Daher wurde es für weitergehende theoretische Betrachtungen aufgegriffen und der Einfluss kurzreichweitiger magnetischer Wechselwirkungen integriert [12].

Ziel des ersten Teils dieser Arbeit ist die Untersuchung ausgewählter Substanzen eines neueren Ce-basierten Legierungssystems, welches die Kristallstruktur von $U_2Co_3Si_5$ bildet. Diese Struktur ist ähnlich zu der von $ThCr_2Si_2$, in der mehrere Ce-Systeme kristallisieren, welche Fermi-Liquid-Verhalten zeigen bzw. durch hydrostatischen Druck in den Bereich getrieben werden können [14].

Der prominenteste Vertreter dieses Systems ist sicherlich das $CeCu_2Si_2$, welches sich genau an der Schwelle zur magnetischen Ordnung befindet. Es ist eine Fermiflüssigkeit, welche unterhalb von $T_c = 0.64$ K supraleitend wird. Allerdings genügen schon kleinste Änderungen der Zusammensetzung um ein komplexes Phasendiagramm zu generieren, welches ebenfalls durch Druck beeinflusst wird [15], [16], [17]. Weitere Materialien aus diesem Legierungssystem ($CeCu_2Ge_2$, $CeRh_sSi_2$, $CePd_2Si_2$) zeigen unter Anwendung von hydrostatischem Druck ebenfalls Supraleitung [18], [19]. Ähnliches lässt sich auch in anderen Ce- oder U-basierten Heavy-Fermion-Systemen finden [20]. Allerdings zeigen einige dieser Substanzen in der Nähe des kritischen Punktes kein Fermiflüssigkeits-Verhalten mehr.

Ein solches Non-Fermi-Liquid-Verhalten (NFL-Verhalten) lässt sich durch Anlegen von Druck auch bei anderen Vertretern der $CeT_2(Si/Ge)_2$ -Gruppe (T steht für Übergangsmetalle) in der Nähe des Phasenübergangs generieren, ohne dass diese Anzeichen für Supraleitung aufweisen [21], [22]. Dabei ist der Widerstand proportional zu T^α mit $1 < \alpha < 1.5$ und die spezifische Wärme zeigt eine logarithmische oder wurzelförmige Temperaturabhängigkeit.

In den letzten Jahren wurden immer mehr Kondo-Gitter gefunden, die durch chemischen (Austausch isoelektronischer Übergangsmetalle oder von Germanium gegen Silizium) oder physikalischen Druck in den kritischen Bereich verschoben werden konnten, in welchem sie NFL-Verhalten zeigen. Gerade die Nähe der Supraleitung zu kurzreichweitigen magnetischen Wechselwirkungen macht dieses Verhalten so interessant und lässt vermuten, dass die zu Grunde liegenden Mechanismen mit denen der Hochtemperatursupraleiter vergleichbar sind [23]. So wird angenommen, dass die magnetischen oder Valenzfluktuationen –ähnlich wie die virtuellen Phononen bei den konventionellen Supraleitern– die Bindung der Cooper-Paare hervorrufen [24], [25].

Theoretische Ansätze zum Verständnis dieses NFL-Verhalten gibt es mehrere. Am häufigsten wird das Vorliegen eines quantenkritischen Punktes vorgeschlagen:

Findet der Phasenübergang vom magnetischen zum nicht magnetischen Zustand am absoluten Nullpunkt statt, ist die Phasenumwandlung nicht mehr durch thermische sondern durch Quantenfluktuationen bestimmt. Dieses hat in einem Druck- oder Konzentrationsintervall um den kritischen Wert Auswirkungen auf die thermodynamischen und Transporteigenschaften bei endlichen Temperaturen, weil die thermischen Fluktuationen hier zu Anregungen des quantenkritischen Grundzustands führen. Die im Experiment gefundene Divergenz der reduzierten spezifischen Wärme lässt vermuten, dass die effektive Masse ebenfalls divergiert und damit die Fermi-Temperatur zu Null renormiert wird. Dies könnte zu einem universellen Verhalten dieser Substanzen führen [23].

Der Untersuchung einer Probe, die in eine solche Materialklasse fallen könnte, ist der zweite Teil dieser Arbeit gewidmet. Von Legierungsexperimenten an $CeCoSi_{3-x}Ge_x$ ist bekannt, dass die Néeltemperatur bei einer kritischen Konzentration von etwa $x = 1.2$ verschwunden ist. Außerdem zeigen die Materialien in einem Bereich um diesen Punkt

Anzeichen für NFL-Verhalten. Der Vergleich mit anderen Substanzen legt nahe, dass bei diesem Legierungssystem die Kopplungskonstante mit dem Volumen skaliert (Kapitel 7). Da bei chemischen Druck Effekte durch die Änderung der Elektronenkonfiguration nicht ausgeschlossen werden können, sind zur Prüfung dieser Vermutung Teile der Legierungsexperimente noch einmal durch Anlegen von hydrostatischem Druck nachvollzogen worden. Außerdem ist das Material im quantenkritischen Bereich in verschiedenen Magnetfeldern untersucht worden, da z.B. von $CeCu_{5-x}Au_x$ bekannt ist, dass das Magnetfeld einen weiteren Parameter zur Durchstimmung des Phasendiagramms darstellen kann [26].

2 Kondo-Gitter im Doniach-Diagramm

Wie in der Einleitung bereits angedeutet, unterliegt dem Verhalten von Kondo-Gittern eine Reihe physikalischer Prozesse, deren Wechselwirkungen untereinander erst teilweise verstanden sind. Im folgenden sollen die wesentlichen theoretischen Grundzüge kurz erläutert werden.

2.1 Der Kondo-Effekt

Der Kondo-Effekt beschreibt die Temperaturabhängigkeit der Wechselwirkung von Leitungsbandelektronen mit einer magnetischen Störstelle. Voraussetzung für das Auftreten dieses Effektes ist das Vorliegen eines lokalisierten Momentes.

Anderson hat in dem nach ihm benannten Modell gezeigt, dass drei materialspezifische Parameter darüber entscheiden, ob eine magnetische Störstelle innerhalb einer unmagnetischen metallischen Matrix ihr lokalisiertes Moment behält oder dieses aufgrund der Besetzung des zweiten f-Niveaus verloren geht [3]. Wenn die Coulomb-Wechselwirkung U zwischen den beiden f-Plätzen groß ist und der Abstand des unteren f-Niveaus zur Fermikante $|E_f - \epsilon_F|$ größer als die Stärke der Hybridisierung V des f-Orbitals mit dem Leitungsband, bleibt das Cer trivalent und trägt ein magnetisches Moment. Mit zunehmender Hybridisierung vermischen sich die Bandzustände mit den lokalisierten f-Zustände, sodass im Grenzwert $|E_f - \epsilon_F| \leq \pi V^2 N(\epsilon_F)$ (= Breite der gebundenen Zustände Δ) ein gemischt valenter Zustand vorliegt. ($N(E_F)$ ist die Zustandsdichte an der Fermikante.) Ein solcher Zustand ist auch erreichbar, wenn das f-Niveau zu nah an der Fermikante liegt. Dieser Grenzfall ist mit dem Kondo-Effekt nicht vereinbar. Allerdings kann damit die Schwächung des magnetischen Moments -je nach Umstand- auch auf das Vorliegen

eines zwischenvalenten Zustandes zurückgeführt werden.

Bei dem von Kondo beschriebenen Prozess kommt aber ein ganz anderer Mechanismus zum Tragen. Liegt in einer metallischen Matrix eine magnetische Störstelle vor, werden die Leitungsbandelektronen an dieser gestreut. Kondo konnte zeigen, dass bei dieser Streuung ein Spin-Flip-Prozess maßgeblich ist. Dabei tauschen die Störstelle und das gestreute Elektron ihre Spins. Somit führt eine Zunahme der Streuprozesse dazu, dass das lokalisierte Moment von einer spinpolarisierten Wolke umgeben ist, welche das Moment abschirmt.

Kondos Rechnungen basieren auf einem störungstheoretischen Ansatz und weisen eine mit abnehmender Temperatur ansteigende logarithmische Divergenz im elektrischen Widerstand $\rho \propto -\ln T/T_K$ aus, wobei T_K als Kondo-Temperatur bezeichnet wird. Der experimentelle Befund stimmt bis etwa zu dieser charakteristischen Temperatur gut mit dem vorhergesagten Verlauf überein. Bei tieferen Temperaturen zeigen sich jedoch immer mehr Abweichungen, da der beobachtete Verlauf in eine Sättigung mündet.

Spätere theoretische Untersuchungen liefern eine exakte Lösung des Problems unter Verwendung des Bethe-Ansatzes [27], die es ermöglichen, den gesamten Temperaturbereich zu beschreiben.

Mit der Abschirmung der Momente bei tiefen Temperaturen verbunden ist außerdem eine Zunahme der Zustandsdichte an der Fermi-Kante. Diese zusätzlichen Zustände sind in einem schmalen Peak mit der Halbwertsbreite der Kondo-Temperatur konzentriert, dessen Höhe (temperaturabhängig) mit der Breite der gebundenen Zustände wächst [28].

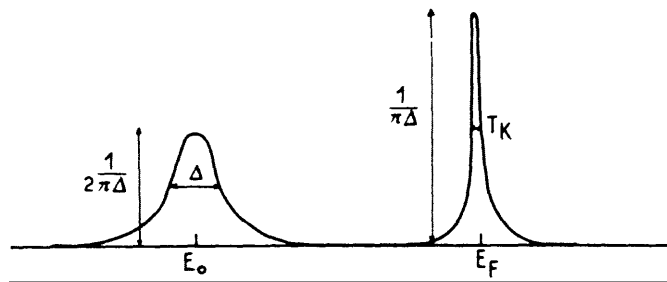


Abbildung 2.1: Zunahme der Zustandsdichte nach Lacriox [28]

Da die effektive Masse proportional zur Zustandsdichte ist, nimmt diese ebenfalls mit fallender Temperatur zu, was sich experimentell in einer entsprechend erhöhten (reduzierten)

spezifischen Wärme äußert. Während in normalen Metallen Sommerfeldkoeffizienten in der Größenordnung von einigen mJ/mol K² gefunden werden, zeigen Messungen an Eisenverunreinigungen in Kupfer Werte von fast 1 J/mol_{Fe} K² bei Temperaturen um 1 K [29].

Unter bestimmten Bedingungen lässt sich der Hamilton-Operator für den Kondo-Effekt schreiben als:

$$H_K = -J_K S_i S_C \quad (2.1)$$

Hier bei entspricht $J_K = -V^2 / |E_f - \epsilon_F|$ der Kopplungskonstanten im Heisenbergbild. Es liegt eine antiferromagnetische Austauschwechselwirkung vor, wenn J_K negativ ist, und im umgekehrten Fall eine ferromagnetische. Der Spin S_i gehört zur Störstelle, und S_C ist die Spindichte der Leitungsbandselektronen [30], [6]. Die charakteristische Kondo-Temperatur ergibt sich zu:

$$T_K \propto 1/N(\epsilon_F) \exp\left(\frac{-1}{N(\epsilon_F)J_K}\right) \quad (2.2)$$

Die Theorie Kondos und viele spätere theoretischen Betrachtungen untersuchen magnetische Fehlstellen mit einem Drehimpuls von $S = \frac{1}{2}$. Das Moment des Cer-Atoms resultiert aber aus der Spin-Orbit-Kopplung eines Elektrons in der 4f-Schale mit einem Gesamtdrehimpuls von $j = \frac{5}{2}$. Dieser Zustand ist 6-fach entartet, wobei diese Entartung durch das Einwirken des Kristallfeldes teilweise aufgespalten werden kann. Häufig liegt der beobachtete Abstand der Kristallfeld-Niveaus in der Größenordnung von 100 K, sodass für die Tieftemperatureigenschaften nur die Besetzung des untersten Niveaus ausschlaggebend ist. Wie die Berechnungen von Gunnarson und Schönhammer zeigen, lassen sich die Ergebnisse von Spin- $\frac{1}{2}$ -Modellen gut auf Ce-basierte Legierungen übertragen [31].

Der Einzelionen-Kondo-Effekt tritt auch in Legierungen auf, in denen die Cer-Atome auf periodischen Gitterplätzen sitzen. Da die Ausdehnung der f-Orbitale sehr klein ist, findet bei Abständen, die größer als das Hill-Limit von 3.4 Å sind, annähernd keine Überlappung

mehr statt, und die Materialeigenschaften lassen sich quasi durch ein Aufsummieren der einzelnen Kondo-Prozesse an den jeweiligen Gitterplätzen verstehen [32].

Erst bei Temperaturen, die merklich kleiner als die Kondo-Temperatur sind, tritt die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Ionen in Erscheinung. Unterhalb einer Kohärenztemperatur T_{cor} beginnen die Elektronenwolken, die die Streuzentren umgeben, zu überlappen. Da diese periodisch angeordnet sind, kann das Bloch-Theorem angewendet werden. Dies erklärt den im Experiment häufig beobachteten Abfall des elektrischen Widerstandes unterhalb von T_{cor} .

Mit dem Kondo-Effekt ist auch eine Erhöhung der Zustandsdichte an der Fermikante verbunden, die mit fallender Temperatur wächst, sodass in Kondo-Gittern schließlich eine Transformation der Fermi-Fläche auftreten kann, bei der die überlappenden Elektronenwolken ein neues, enges Leitungsband bilden [7].

Das theoretische Modell, welches zur Untersuchung von Kondo-Gittern herangezogen wird, ist im allgemeinen das periodische Anderson-Modell. Dieses beinhaltet neben der mit dem Kondo-Effekt verbundenen Abschirmung der Momente auch ihre magnetische Wechselwirkung [33].

2.2 Die RKKY-Wechselwirkung

Solange die magnetischen Momente nicht vollständig abgeschirmt sind, können sie untereinander wechselwirken. Allerdings sind die Abstände der Cer-Atome so groß, dass praktisch keine Überlappung der Orbitale auftritt und damit eine Austauschwechselwirkung nach Heisenberg nicht möglich ist. Die Hybridisierung der f-Elektronen mit den Leitungsband-Elektronen ermöglicht aber eine indirekte Wechselwirkung über die Polarisierung der Leitungsbandelektronen. Dieser Mechanismus wurde zunächst von Ruderman und Kittel für die Ordnung von Kernmomenten vorgeschlagen [34] und dann von Kasuya und Yosida auf elektronische Spin-Systeme erweitert [35], [36]. Die RKKY-Wechselwirkung hat eine sehr lange Reichweite, wobei der Wert der Kopplungskonstanten J_{RKKY} vom Abstand der magnetischen Momente R abhängt. Können die Leitungsbandelektronen als freies Elektro-

nengas angesehen werden, variiert J_{RKKY} mit

$$J_{RKKY}(R) \propto \frac{R \cos(Rk_F) - \sin(Rk_F)}{R^4}, \quad (2.3)$$

wobei k_F der Fermi-Wellenvektor ist. Bei positivem Wert der Kopplungskonstanten richten sich die Spins in einer ferromagnetischen Ordnung aus, negatives J_{RKKY} führt zu Antiferromagnetismus.

Die für die Bildung dieser Ordnung charakteristische Temperatur T_{RKKY} hängt von J_{RKKY} in folgender Weise ab:

$$T_{RKKY} \propto J_{RKKY}^2 N(E_F) \quad (2.4)$$

2.3 Fermi-Liquids

In Systemen, in denen der Kondo-Effekt dominiert, bildet sich ein unmagnetischer Grundzustand aus, der durch niederenergetische Anregungen der Größe $k_B T_K$ gekennzeichnet ist [37]. Diese lassen sich in Landaus Bild einer Fermi-Flüssigkeit verstehen. Das Anregungsspektrum eines solchen Vielteilchen-Systems lässt sich in guter Näherung als Einteilchenspektrum beschreiben, d.h. die Anregungen stellen selbst wieder Quasiteilchen dar. Im Fall der Schweren Fermionen kann man sich diese Teilchen als zusammengesetzte Gebilde vorstellen, die aus dem ursprünglichen Elektron und einer Polarisationswolke bestehen.

Da der Einfluss der Vielteilchen-Wechselwirkung auf die Energie der Quasiteilchen im allgemeinen nicht mikroskopisch berechnet werden kann, geht die Landau-Theorie phänomenologisch vor: Die zur Charakterisierung benötigten Parameter werden aus geeigneten Experimenten bestimmt [38].

Die typischen Eigenschaften im Fermi-Liquid-Bereich sind [39]:

- Die reduzierte spezifische Wärme des Elektronensystems C/T und die magnetische Suszeptibilität χ münden in einen konstanten Wert.
- Das Wilsonverhältnis $W = \chi/\gamma$ liegt in der Größenordnung von 1.

- Der Widerstandsverlauf ist proportional zu T^2 , wobei die Proportionalitätskonstante A ebenfalls stark erhöht ist.
- Es gilt: $\gamma \propto \chi \propto \sqrt{A}$

2.4 Das Phasendiagramm nach Doniach

Am Modell einer Kondo-Kette hat Doniach die Auswirkungen der konkurrierenden Wechselwirkungen auf den Grundzustand eines Kondo-Gitters untersucht [11]. Dabei hat er die beiden Kopplungskonstanten als gleich angenommen. Das ermöglicht die Aufstellung eines Phasendiagramms, in dem die verschiedenen Grundzustände in Abhängigkeit von der Kopplungskonstanten und der Zustandsdichte an der Fermikante aufgetragen sind (siehe Abbildung 2.2)[11], [12].

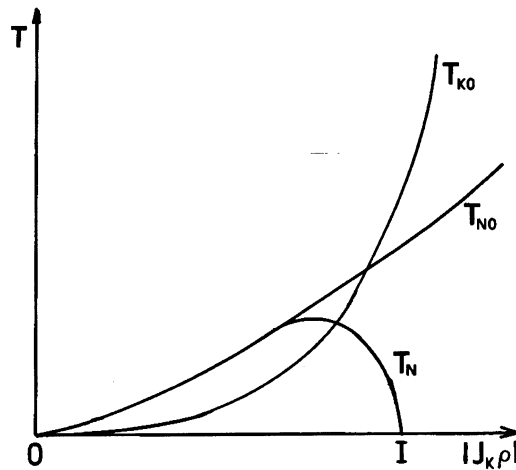


Abbildung 2.2: Doniach-Diagramm, Ordnungs- und Kondo-Temperatur ohne Konkurrenz (T_{N0} , T_{K0}) und resultierende Ordnungstemperatur T_N [12].

Für niedrige Werte von $|JN(\epsilon_F)|$ ist die Kondo-Temperatur sehr viel kleiner als die ungestörte Neeltemperatur. Die Abschirmung der Momente ist vernachlässigbar und das System ordnet ganz normal.

Nimmt $|JN(\epsilon_F)|$ zu, so wächst der Energiegewinn durch den Kondo-Effekt schneller als im Fall einer magnetischen Ordnung. Die magnetischen Momente werden zunehmend ge-

schwächt und die Ordnung setzt bei tieferen Temperaturen ein als im rein magnetischen System. Wenn die Kondo-Temperatur etwa die gleiche Größe wie die Néeltemperatur im ungestörten Fall erreicht, hat die tatsächliche Ordnungstemperatur ein Maximum. Anschließend dominiert der Kondo-Effekt immer stärker, die im Experiment beobachtbare Ordnungstemperatur wird immer kleiner, bis sie schließlich auf Null abgesunken ist. An diesen Phasenübergang grenzt der Bereich, in dem die Schweren Fermionen-Systeme zu finden sind.

Experimentell kann man die Kopplungskonstante J durch den Einfluss von äußerem Druck ändern. In Cer-Systemen steigt sie unter Druckeinwirkung im allgemeinen an, während $N(\epsilon_F)$ nahezu unverändert bleibt [13]. In Legierungsexperimenten kann durch (teilweisen) Austausch der Metallatome durch ihren Größenunterschied ein innerer, sogenannter chemischer Druckeffekt hervorgerufen werden. Dieser kann -im Gegensatz zu äußerem Druck- auch negativ sein.

Das Problem bei Substitutionen ist aber, dass hierbei auch die elektronische Struktur verändert wird. So kann selbst bei einem isoelektronischen Austausch die Hybridisierung beeinflusst werden, da ja unterschiedliche Schalen betroffen sind. Daher ist nicht immer sofort klar, in welcher Richtung die Verschiebung im Doniach-Diagramm stattfindet. Im Extremfall kann im Legierungsexperiment der Gitterabstand nahezu konstant bleiben und das System wechselt trotzdem vom magnetischen in den unmagnetischen Zustand.

Der chemische Druckeffekt ist aber ein starkes Argument, welches die Einordnung eines Legierungssystems, also beispielsweise verschiedener Cer-Verbindungen gleicher Struktur aber (teilweise) unterschiedlicher Zusammensetzung, in das Doniach-Diagramm möglich machen kann. Die Kopplungskonstante selbst ist leider keiner direkten Messung zugänglich, so dass auf experimentell feststellbare Hilfsgrößen, wie z.B. den Anteil der Substitutionspartner an der Strukturformel x , zurückgegriffen werden muss. Der Einfluss der elektronischen Zusammensetzung macht sich bei so einem Versuch dadurch bemerkbar, dass sich das Maximum der Ordnungstemperatur in einer Auftragung über x verschiebt [40], wenn man zwei Legierungsreihen vergleicht.

Letztlich ist dieser Befund natürlich mit der Aussage gleichzusetzen, dass es ein einheitliches Doniach-Diagramm für ein Legierungssystem unter Umständen nicht gibt. Da das

zugrunde liegende Modell die tatsächlichen Verhältnisse sehr stark vereinfacht, ist dies auch nicht verwunderlich. Trotzdem ist aber das Doniach-Bild sehr intuitiv und wird häufig verwendet, um experimentelle Ergebnisse zu interpretieren.

Unter der Annahme, dass der Abstand vom f-Niveau zur Fermi-Kante innerhalb eines Legierungssystems konstant bleibt und das Hybridisierungsmatrixelement nach einer Näherungsformel berechnet werden kann, ist es möglich, einen Großteil von 122-Legierungen in ein gemeinsames Phasendiagramm einzuordnen. Auffällig ist dabei, dass es für CeT_2Si_2 und CeT_2Ge_2 zwei getrennte Diagramme gibt [41].

Auch wenn das Doniach-Diagramm die allgemeine Charakteristik von Kondo-Gittern gut beschreibt, gibt es in Einzelfällen deutliche Abweichungen. Diese sind oft durch die wesentlichen Schwächen des Modells begründet:

- Die von Doniach betrachtete Kondo-Kette ist eindimensional.
- Es wird die gleiche Kopplungskonstante für den Kondo-Effekt und die RKKY-Wechselwirkung angenommen.
- In der Regel werden die Änderungen von J nur als isotrop angesehen.
- Anteile von zwischenvalenten Zuständen werden nicht berücksichtigt.
- Es gibt keine Erklärung für das Auftreten der Supraleitung.

Bezieht man die ersten drei Punkte in die Interpretation der Messergebnisse mit ein, ist mit Hilfe eines modifizierten Doniach-Bildes wenigstens ein qualitatives Verständnis von anisotropen Systemen, wie dem $CePd_2Al_3$, möglich [42].

Es hat Weiterentwicklungen dieses Phasendiagramms gegeben. So haben Coqblin, Iglesias und Lacroix antiferromagnetische Fluktuationen mit einbezogen und konnten so zeigen, dass der Verlauf der Kondo-Temperatur im Fermi-Liquid-Bereich u. U. flacher verläuft, als von Doniach angesetzt [12], [43]. Goltsev hat -ebenfalls im Rahmen der Molekularfeld-Theorie- auch das Auftreten von Supraleitung in sein Phasendiagramm mit einbezogen. Eine quantitative Auswertung von realen Systemen ist aber auch mit diesem Modell nicht möglich [44] .

3 Materialeigenschaften der $Ce_2T_3X_5$ -Verbindungen

Das hier untersuchte Legierungssystem der Ce-basierten 235-Verbindungen zeigt eine ähnliche Kristallstruktur wie das bereits sehr umfangreich erforschte CeT_2X_2 -System (T für Übergangsmetalle und X für Germanium oder Silizium). Ersetzt man in der $ThCr_2Si_2$ -Struktur jedes vierte Atom des Übergangsmetalls durch ein Germanium- bzw. Silizium-Atom, erhält man die Strukturformel $CeT_{1.5}X_{2.5}$ oder -nach Verdopplung- also die gesuchte 235-Struktur. Dabei führt der Austausch der Metallatome gegen die Atome der Kohlenstoffgruppe zu einem leichten Verschieben der Cer-Atome, so dass diese dann keine plane Ebene mehr bilden. In der Abbildung 3.1 ist die Projektion auf die (001)-Ebene von $Ce_2Ni_3Ge_5$ zu sehen im Vergleich zu $CeNi_2Ge_2$, welches auf (100) projiziert ist.

Während bei der 122-Struktur die Cer-Atome ein raumzentriertes tetragonales Gitter bilden, liegt bei der 235-Struktur nur noch das orthorhombische Raumgitter von $U_2Co_3Si_5$ vor [45], [46](siehe Abbildung 3.2). Der Symmetrieverlust im Vergleich zum 112-System hat zur Folge, dass eine anisotrope Hybridisierung zu erwarten ist.

Im folgenden werden die Eigenschaften verschiedener 235-Verbindungen zusammengefasst vorgestellt. Die meisten dieser Nulldruck-Charakterisierungen wurden von Becker vorgenommen, der auch die in dieser Arbeit untersuchten Substanzen, $Ce_2Pd_3Ge_5$ und $Ce_2Ir_3Ge_5$, hergestellt hat [46]. Ergänzende Experimente finden sich in [47]-[60] und [122].

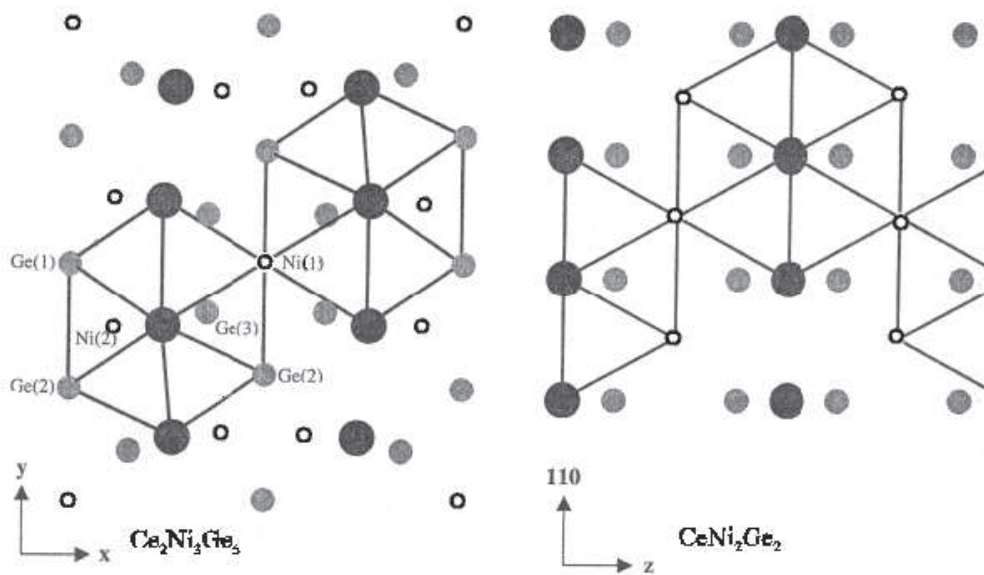


Abbildung 3.1: Vergleich der 235- und der 122-Struktur [58]

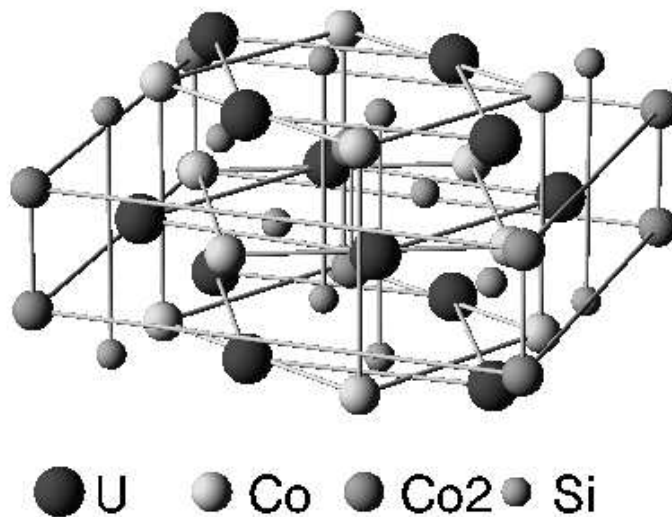


Abbildung 3.2: Orthorhombisches Raumbgitter von $U_2Co_3Si_5$

3.1 $Ce_2Pd_3Ge_5$

Die von Becker ermittelten Gitterkonstanten von $Ce_2Pd_3Ge_5$ liegen bei:

$$a=10.164 \text{ \AA}, b=12.131 \text{ \AA}, c=6.176 \text{ \AA},$$

woraus ein Volumen von 760.4 \AA^3 resultiert. Damit liegt das Verhältnis der a-Achse zur b-Achse bei 0.838 und das der a-Achse zur c-Achse bei 1.646.

Messungen der DC-Suszeptibilität zeigen bei Temperaturen oberhalb von 180 K ein Curie-Weiß-Gesetz mit einem effektiven Moment von $2.42 \mu_B$. Die Abweichung zu tieferen Temperaturen wird der Wirkung des Kristallfeldes zugeschrieben. Außerdem weist die Messkurve einen antiferromagnetischen Phasenübergang bei $T_N = 3.8 \text{ K}$ auf, bei dem das Verhältnis der (extrapolierten) Suszeptibilität bei $T = 0$ zur der bei T_N bei etwa $2/3$ liegt. Dieser Wert entspricht dem erwarteten für konventionelle, polykristalline Antiferromagnete, also solchen mit zwei entgegengesetzt magnetisierten Untergittern.

Messungen der Magnetisierung in verschiedenen äußeren Feldern bei 1.3 K liefern Hinweise auf eine anisotrope metamagnetische Umwandlung bei etwa 1.5 T. Bis 12 T sättigt die Magnetisierung nicht.

Dieser Phasenübergang zeigt sich ebenso im Widerstandsverlauf, und auch der Kristallfeld-Effekt führt zu einem Maximum in der um den Gitteranteil korrigierten Messkurve bei 100 K.

Die Ergebnisse der spezifischen Wärme zeigen am Phasenübergang eine Peakhöhe von $\Delta C_m \approx 10.8 \text{ J/Ce-mol K}$. Dies sind 87% von $2/3R$, dem theoretischen Wert aus dem Molekularfeld-Modell für Spin- $\frac{1}{2}$ -Systeme. Bei Temperaturen oberhalb der Phasenumwandlung wird der Verlauf der Messkurve am besten modelliert, wenn eine Aufspaltung in drei Kristallfeld-Niveaus bei 0 K, 65 K und 160 K angenommen wird. Eine Extrapolation des elektronischen Beitrags zur reduzierten spezifischen Wärme aus diesem Temperaturbereich führt außerdem auf einen Sommerfeld-Koeffizienten von $\gamma_{HT} \approx 50 \text{ mJ/Ce-mol K}^2$.

Diese Messergebnisse sind von Kitagawa et al. quantitativ bestätigt worden. Die von diesen Autoren festgestellten Gitterkonstanten unterscheiden sich hinsichtlich der a- und b-Achse um weniger als 0.02% und bei der c-Achse um ca. 0.28%. Die Néeltemperatur liegt in ihren

Untersuchungen bei 3.9 K, die Entropie erreicht bei der Phasenumwandlung $0.8R \ln 2$ und die Umwandlung selbst lässt sich auch hier gut im Rahmen der Molekularfeld-Theorie beschreiben, wobei sich das Kristallfeld bei Temperaturen oberhalb von 10 K bemerkbar macht [122].

Spätere Untersuchungen mittels Neutronenstreuung belegen, dass im ausgerichteten Fall die Momente ferromagnetisch entlang der der c-Achse aufgereiht sind, während die a-c-Ebenen antiferromagnetisch koppeln. Die Stärke des magnetischen Moments bei 1.3 K beträgt $1.25 \mu_B$ [48].

3.2 $Ce_2Ir_3Ge_5$

Bei $Ce_2Ir_3Ge_5$ sind die folgenden Gitterkonstanten festgestellt worden [46]:

$$a=10.194 \text{ \AA}, b=11.930 \text{ \AA}, c=6.062 \text{ \AA}.$$

Das Volumen ergibt sich damit zu 737.3 \AA^3 , das Verhältnis von a- zu b-Achse ist 0.854 und das von a- zu c-Achse beträgt 1.682. Die Abweichungen zu den von Hossain et al. gefunden Werten liegen bei unter 0.01% für die a- und die b-Achse und 0.2% für die c-Achse [54]. Die älteren Daten von Godart et al. weichen dagegen um bis zu 2% ab [47].

Godart et al. finden im magnetischen Verhalten ein Curie-Weiß-Gesetz bei hohen Temperaturen ab 100 K mit einem effektiven Moment von $1.8\mu_B$ und einer Weißschen Temperatur von $\Theta_W = -60 \text{ K}$. Bei 10 K stellen sie einen antiferromagnetischen Phasenübergang fest. Die große Differenz zwischen der Néel- und dem Betrag der Weißschen Temperatur führen die Autoren darauf zurück, dass Θ_W stärker durch Spinfluktuationen als durch die Wechselwirkung der Cer-Atome untereinander bestimmt ist.

Auch bei den Suszeptibilitätsmessungen liegen die Ergebnisse von Becker und Hossain et al. dichter beieinander. Sie passen ihre Daten ab 200 K bzw. 100 K mit einem effektiven Moment von 2.8 bzw. $2.6 \mu_B$ und einer Weißschen Temperatur von 204 bzw. 160 K an. Die Phasenumwandlung stellt sich bei Becker bei 9 K und bei Hossain et al. bei 9.5 K ein. Aus der Höhe der Weißschen Temperatur schließen Hossain et al. auf einen Einfluss des Kondo-Effektes mit einer Kondo-Temperatur von $T_K \approx |\frac{1}{2}\Theta_W|$. Außerdem haben sie

das Vorliegen von Antiferromagnetismus mittels Magnetisierungsmessungen bestätigt und dabei ein Sättigungsmoment von $0.75 \mu_B$ pro Cer-Atom gefunden, was dem Wert von $0.71 \mu_B$ pro Cer-Atom für ein Doublett im Grundzustand gut entspricht.

Im Widerstandsverlauf finden Becker und Hossain et al. einen breiten Buckel bei etwa 90-100 K. Da letztere auch die Legierung $La_2Ir_3Ge_5$ für Vergleichsmessungen herstellen konnten, gelang diesen Autoren eine weitergehende Auswertung des dem Magnetismus zugeschriebenen Anteils am elektrischen Widerstand. Danach bestätigt sich, dass der Grundzustand als Doublett vorliegt und das oberste Kristallfeld-Niveau bei 90 K liegt. Weil der Widerstandsverlauf aber nur einen breiten Buckel zeigt, sind die Energien der beiden oberen Niveaus nicht zu trennen.

Aus dem starken Abfall bei T_N schließen Hossain et al. außerdem, dass neben der magnetischen Ordnung noch ein kohärenter Zustand auftritt. Das Anpassen des Tieftemperaturteils an ein T^2 -Gesetz liefert eine Proportionalitätskonstante von $A = 1.8 \mu\Omega \text{ cm/K}^2$, was vergleichbar mit den Werten von Schwere-Fermionen-Systemen ist.

In der spezifischen Wärme schlägt sich der Kondo-Effekt in einer Reduktion der Peakhöhe nieder, sodass der Entropieverlust in der geordneten Phase nur $0.4R \ln 2$ beträgt. Die Extrapolation des elektronischen Anteils zur spezifischen Wärme oberhalb der Néeltemperatur liefert einen Sommerfeldkoeffizienten von $\gamma_{HT} \approx 100 \text{ mJ/Ce-Mol K}^2$. Da die Peakhöhe in Kondo-Systemen mit dem Verhältnis von T_K/T_N in Zusammenhang steht, kann die Kondo-Temperatur aus diesen Messergebnissen auf ca. 9 K abgeschätzt werden [46].

Die Messungen von Hossain et al. geben qualitativ das gleiche Bild, die quantitativen Ergebnisse unterscheiden sich aber etwas. So errechnen diese Autoren aus der Peakhöhe eine Kondo-Temperatur von 5 K, die Entropie bis zum Phasenübergang liegt bei 65% von $R \ln 2$ und der Sommerfeldkoeffizient wird zu $\gamma_{HT} = 152 \text{ mJ/Ce-Mol K}^2$ extrapoliert. Unterhalb der Ordnungstemperatur mündet die reduzierte elektronische spezifische Wärme in $\gamma_{LT} = 67 \text{ mJ/Ce-Mol K}^2$.

Dieser Wert ergibt zusammen mit den Widerstandsergebnissen im Tieftemperaturteil ein Kadowaki-Woods-Verhältnis von $A/\gamma^2 = 4.0 * 10^{-4} \mu\Omega \text{ cm mol}^2\text{K}^2/\text{mJ}^2$ statt dem für Schwere Fermionen üblichen Wert von $10^{-5} \mu\Omega \text{ cm mol}^2\text{K}^2/\text{mJ}^2$.

3.3 $Ce_2Pt_3Ge_5$

Die Gitterkonstanten dieser Legierung liegen bei:

$$a=10.159 \text{ \AA}, b=11.947 \text{ \AA}, c=6.256 \text{ \AA}.$$

Damit berechnet sich das Volumen der Einheitszelle zu 759.4 \AA^3 und die Verhältnisse der Achsen ergeben sich zu $a/b=0.850$ und $a/c=1.623$.

Aus unveröffentlichten Widerstandsmessungen ist bekannt, dass dieses System bei 4 K einen vermutlich antiferromagnetischen Phasenübergang durchläuft [46].

Weitere Eigenschaften des Materials sind nicht publiziert.

3.4 $Ce_2Ni_3Ge_5$

Die Röntgen-Untersuchungen von Hossain et al. an $Ce_2Ni_3Ge_5$ haben die folgenden Gitterkonstanten erbracht [55]:

$$a=9.814 \text{ \AA}, b=11.844 \text{ \AA}, c=5.963 \text{ \AA}.$$

Für das Volumen ergeben sich so 693.12 \AA^3 , das Verhältnis der a- zur b-Achse liegt bei 0.829 und das zur c-Achse bei 1.646.

Die Suszeptibilitätsmessung dieser Autoren folgt oberhalb von 50 K einem Curie-Weiß-Gesetz mit $\mu_{eff} = 2.5 \mu_B$ und $\Theta_w = -52 \text{ K}$. Außerdem zeigen sich zwei Anomalien bei tieferen Temperaturen, eine bei 5.1 K und eine bei 4.5 K. Chevalier et al. haben in ihren früheren Messungen nur einen Phasenübergang bei 4.2 K festgestellt [56], allerdings waren die Temperaturintervalle zwischen ihren Datenpunkten auch größer.

Anzeichen für zwei Phasenübergänge finden sich auch in dem dem Magnetismus zugeschriebenen Anteil des Widerstandes und in der spezifischen Wärme von Hossain et al.. Da die Magnetisierung bei 4.4 K linear und reversibel ist, schließen die Autoren auf einen antiferromagnetischen Übergang bei 5.1 K. Weitere Untersuchungen auch im Magnetfeld (Magnetowiderstand) bringen die Autoren zu der Annahme, dass beide Phasenübergänge

zum Antiferromagnetismus führen, wobei nicht klar ist, ob dieser vielleicht in nur einem Fall kommensurabel zur Gitterstruktur ist.

Außerdem deuten die Widerstandsmessungen auf eine Kristallfeldaufspaltung von etwa 180 K hin. Damit kann aus dem Entropieanstieg bei 5.1 K auf nur 67% von $R \ln 2$ abgeleitet werden, dass die Kondo-Temperatur und die Néeltemperatur etwa gleich groß sind.

Den Tieftemperaturbereich (1.5-4 K) der magnetischen spezifischen Wärme modellieren die Autoren mit einem antiferromagnetischen Magnonenspektrum, das mit einer Energielücke von etwa 2 K behaftet ist, wobei der Sommerfeldkoeffizient 90 mJ/Ce-mol K² beträgt.

Jüngere Untersuchungen von Pikul et al. zeigen ebenfalls zwei Phasenübergänge bei 5.1 und 4.4 K [57]. Die Autoren stellen außerdem ein typisch antiferromagnetisches Verhalten im Magnetowiderstand fest, finden im paramagnetischen Widerstandsverlauf Anzeichen für eine Kristallfeldaufspaltung von etwa 100 K und im Tieftemperaturverlauf ein Spin-Wave-Gap von wenigen Kelvin, welches durch Streuung an den Leitungsbandelektronen hervorgerufen worden sein könnte. Die Suszeptibilitätsdaten lassen sich ab ca. 100 K an ein Curie-Weiß-Gesetz anpassen mit einem effektiven Moment von $2.5 \mu_B$ und $\Theta_w = -42$ K.

In Neutronenstreuexperimenten an pulverförmigem $Ce_2Ni_3Ge_5$ haben Durivault et al. die magnetischen Eigenschaften genauer untersucht [58]. Ihr Material wurde zuvor durch Magnetisierungsmessungen charakterisiert und weist die beiden Übergangstemperaturen bei $T_{N1}=4.8$ K und $T_{N2}=4.2$ K auf. Dennoch zeigt die Auswertung der Streuexperimente bei Temperaturen zwischen 1.4 und 6 K nur einen Phasenübergang bei T_{N1} . Hier bildet sich eine mit der chemischen Einheitszelle übereinstimmende antiferromagnetische Ordnung unter den Cer-Momenten, die parallel zur a-Achse ausgerichtet nur noch ein magnetisches Moment von $0.4 \mu_B$ tragen, was auf einen deutlichen Einfluss des Kondo-Effektes hinweist.

3.5 $Ce_2Rh_3Ge_5$

Nach Becker liegen die Gitterkonstanten von $Ce_2Rh_3Ge_5$ bei:

$$a=10.090 \text{ \AA}, b=12.096 \text{ \AA}, c=5.992 \text{ \AA}.$$

Damit ergibt sich ein Volumen von 731.3 \AA^3 und Achsenverhältnisse von $a/b=0.834$ und $a/c=1.682$. Diese Werte unterscheiden sich mit maximal 0.1% wenig von den von Hossain et al. publizierten Werten [54]. Die von Godart et al. gefundene Länge der c-Achse ist jedoch 1% länger [47].

In ihren Suszeptibilitätsmessungen finden diese Autoren ein Curie-Weiß-Verhalten mit $\mu_{eff} = 1.8\mu_B$ und $\Theta_w = -75 \text{ K}$. Anzeichen für eine magnetische Phasenumwandlung finden sie oberhalb von 4.2 K nicht.

Hossain et al. stellen dagegen oberhalb von 70 K ein Curie-Weiß-Gesetz mit den Parametern $\mu_{eff} = 2.6\mu_B$ und $\Theta_w = -111 \text{ K}$ fest und schließen so auf eine Kondo-Temperatur von etwa 56 K. Außerdem sehen sie einen magnetischen Phasenübergang bei 5.5 K. Wegen der Übereinstimmung von ZFC und FC-Daten liegt vermutlich eine antiferromagnetische Ordnung vor. (ZFC steht dabei für Zero Field Cooling und FC für Field Cooling, womit unterschieden wird, ob während des Abkühlvorgangs ein magnetisches Feld angelegt war oder nicht). Dies wird durch Magnetisierungsdaten unterstützt, die bis 20 T linear verlaufen.

Becker fittet seine Daten zwischen 200 K und 300 K mit $\mu_{eff} = 2.59\mu_B$ und $\Theta_w = -55.9 \text{ K}$. Er stellt eine Néeltemperatur von 4.8 K fest. Dass der weitere Abfall hinter dem Peak zu tiefen Temperaturen nur noch 5% bis 2 K beträgt, deutet er als Hinweis auf eine komplexere magnetische Struktur als zwei einfache entgegengesetzt magnetisierte Untergitter.

Dieser Phasenübergang zeigt sich auch in Beckers Widerstandsdaten ebenso wie ein Kristallfeldeffekt bei etwa 100 K. Die Daten der magnetischen spezifischen Wärme zeigen zwischen 5.2 und 4.6 K einen steilen Anstieg und anschließend mit weiter abnehmender Temperatur einen nur wenig flacher verlaufenden Abfall. Dieser Peak lässt sich aber nicht mit einem Spin-1/2-Molekularfeld-Modell anpassen. Die Entropie, die dem Ordnungsvorgang zugeschrieben werden kann, beträgt $0.6R \ln 2$, der volle Wert ist bei 19 K erreicht. Aus dem Vergleich der Peakhöhe zum Verhältnis von T_K zu T_N ergibt sich eine Kondo-Temperatur von etwa 3 K. Die aus den Daten oberhalb des Peaks extrapolierte reduzierte spezifische Wärme liefert einen Sommerfeldkoeffizienten von $\gamma_{HT} < 120 \text{ mJ/Ce-Mol K}^2$, die Tieftemperaturdaten münden in $\gamma_{LT} = 80 \text{ mJ/Ce-Mol K}^2$.

Hossain et al. interpretieren ihre Widerstandsdaten so, dass neben dem Phasenübergang bei 5.5 K die Auswirkungen der Kristallfeldaufspaltung zu sehen sind. Dabei liegen die ersten beiden Niveaus sehr dicht beieinander und erst das dritte ist von diesen deutlicher getrennt. Der starke Abfall hinter dem Phasenübergang wird ebenso wie bei $Ce_2Ir_3Ge_5$ dem Auftreten von Kohärenz zugeschrieben. Diese These wird durch die Ergebnisse des Magnetowiderstandes unterstützt. Außerdem lässt sich der Tieftemperaturteil durch ein T^2 -Gesetz mit einer Proportionalitätskonstante $A = 4.9 \mu\Omega \text{ cm K}^{-2}$ anfitten und zeigt somit wie $Ce_2Ir_3Ge_5$ einen für schwere Fermionen typischen Wert.

Die Berechnung der Entropie aus den Daten der spezifischen Wärme ergibt einen der magnetischen Ordnung zugehörigen Anteil, der um 50% gegenüber $R \ln 2$ reduziert ist. Die Peakhöhe führt bei diesen Autoren auf eine Kondo-Temperatur von etwa 6 K. Aus der Extrapolation des Hochtemperaturteils erhalten sie $\gamma_{HT} = 148 \text{ mJ/Ce-Mol K}^2$, eine Fortführung der Tieftemperaturdaten ergibt ein $\gamma_{LT} = 103 \text{ mJ/Ce-Mol K}^2$. Daraus ergibt sich im Tieftemperaturteil ein Kadowaki-Woods-Verhältnis von $A/\gamma^2 = 4.6 * 10^{-4} \mu\Omega \text{ cm mol}^2\text{K}^2/\text{mJ}^2$, was annähernd dem bei $Ce_2Ir_3Ge_5$ gefundenen Wert entspricht.

$Ce_2Rh_3Ge_5$ ist die einzige Legierung des hier untersuchten 235-Systems, von der auch Ergebnisse von Messungen am Einkristall publiziert sind [49]. Suszeptibilitätsdaten zeigen dabei ein Curie-Weiß-Gesetz oberhalb von 150 K. Die materialspezifischen Parameter sind richtungsabhängig: Die Weißsche Temperatur liegt bei -126, -160 und -26 K für $B \parallel a$, $B \parallel b$ und $B \parallel c$, das effektive magnetische Moment ergibt sich entsprechend zu $2.81\mu_B$, $2.85\mu_B$ und $2.56\mu_B$. Der große Unterschied zwischen den Werten für Θ_w in den verschiedenen Richtungen weist auf eine stark anisotrope Austauschwechselwirkung hin. Bei tiefen Temperaturen zeigt sich der antiferromagnetische Phasenübergang in χ_a und χ_b als leichter Peak, wogegen χ_c in einem konstanten Verlauf endet. Da der Absolutwert von χ_c etwa doppelt so groß wie der in den anderen Richtungen ist, werden die Momente -ebenso wie bei $Ce_2Pd_3Ge_5$ - parallel zur c-Achse ausgerichtet sein, das Fehlen eines ausgeprägten Peaks weist aber auf eine gegenüber einem normalen Antiferromagneten komplexere magnetische Struktur hin.

Im Widerstandsverhalten spiegelt sich dagegen kaum anisotropes Verhalten wider. Der qualitative Verlauf für den Strompfad parallel zur jeweiligen Kristallachse ist bei allen

Messungen vergleichbar, die Absolutwerte variieren etwas mehr.

Aus den Suszeptibilitätsmessungen lassen sich außerdem die Kristallfeld-Niveaus bestimmen. Sie liegen bei 276 und 407 K.

An $Ce_2Rh_3Ge_5$ sind parallel zu dieser Arbeit ebenfalls Druck-Experimente vorgenommen worden [49], [50]. Dabei stellte sich heraus, dass die Néeltemperatur mit zunehmendem Druck fällt und bei einem kritischen Druck von 0.45 GPa auf Null abgesunken ist.

3.6 Silizium-Verbindungen

Da sich im weiteren zeigen wird, dass sich die Germanium- und Silizium-Verbindungen des 235-Systems nicht ohne weiteres in ein gemeinsames Phasendiagramm eintragen lassen und in dieser Arbeit nur Germanium-Verbindungen untersucht wurden, sind die von den Silizium-Legierungen veröffentlichten Eigenschaften hier nur kurz zusammengefasst.

- $Ce_2Pd_3Si_5$ [46], [122], [60], [59]:

$$a=9.945 \text{ \AA}, b=11.806 \text{ \AA}, c=5.974 \text{ \AA}, V=702,0 \text{ \AA}^3,$$

antiferromagnetischer Phasenübergang bei 8.1 K (inkommensurabel) und bei 7.4 K (kommensurabel), oberhalb von 70 K Curie-Weiß-Gesetz mit $\mu_{eff} = 2.44\mu_B$ und $\Theta_w = -49 \text{ K}$,

Entropie bei 8 K: $0.8R \ln 2$, $\gamma_{LT} = 87 \text{ mJ/Ce-Mol K}^2$,

Kristallfeldniveaus: $\Delta_1 = 90 \pm 10 \text{ K}$, $\Delta_2 = 470 \pm 50 \text{ K}$, $T_K = 8 \text{ K}$.

- $Ce_2Ir_3Si_5$ [47]:

$$a=9.953 \text{ \AA}, b=11.81 \text{ \AA}, c=5.804 \text{ \AA}, V=682.2 \text{ \AA}^3,$$

kein magnetischer Phasenübergang oberhalb von 1.5 K, Suszeptibilität unterhalb von 50 K annähernd konstant bei 0.002 emu/mol.

- $Ce_2Pt_3Si_5$ [46]:

$$a=9.950 \text{ \AA}, b=11.637 \text{ \AA}, c=6.064 \text{ \AA}, V=702.1 \text{ \AA}^3,$$

oberhalb von 1.5 K kein Phasenübergang in Widerstandsmessungen.

- $Ce_2Ni_3Si_5$ [51]-[53], [59]:

$$a=9.639 \text{ \AA}, b=11.402 \text{ \AA}, c=5.754 \text{ \AA}, V=632.39 \text{ \AA}^3$$

Transport- und thermodynamische Eigenschaften eines gemischt valenten System, allerdings steigt die Ce-Valenz nur von 3.07 auf 3.11 zwischen 280 und 8 K,

bei tiefen Temperaturen Fermi-Liquid-Verhalten mit $A=0.126 \text{ m}\Omega \text{ cm K}^{-2}$, $\gamma = 125 \text{ mJ/Ce-Mol K}^2$ und damit $A/\gamma^2 = 8.1 * 10^{-6} \mu\Omega \text{ cm mol}^2\text{K}^2/\text{mJ}^2$.

4 Messungen der magnetischen Suszeptibilität

Um die Druckabhängigkeit der magnetischen Übergangstemperatur auf möglichst einfache Weise zu bestimmen, wurde als Messmethode die AC-Suszeptibilität gewählt. Hierbei wird mit einer Erregerspule ein zeitlich oszillierendes Magnetfeld erzeugt, dieses wirkt auf die Probe, und deren Änderung der Magnetisierung schlägt sich in der mit einer Pick-up-Spule aufgenommen Induktionsspannung nieder. Da die Druckzelle aus einem thermisch gut leitenden Material gefertigt sein sollte, das mögliche Temperaturunterschiede innerhalb der Zelle schnell ausgleicht, müssen alle Spulen im Druckbereich untergebracht werden. Die von einer außen liegenden Erregerspule in die Wandung induzierten Ströme würden sonst zum einen den Großteil des Erregerfeldes abschirmen und zum anderen zu einem Aufheizen der Zelle durch ihre dissipativen Verluste führen. Diese könnten zwar durch niedrige Messfrequenzen minimiert werden, dafür würde aber das Auflösungsvermögen entsprechend reduziert. Außerdem ist bei einer außen liegenden Spule der Anteil von Addendmaterial, welches wenigstens ein paramagnetisches Signal hervorruft, sehr groß und der Füllfaktor für das eigentliche Probenmaterial sehr klein, was die Auflösung weiter verminderte.

4.1 Die Drucktechnik

Eine Druckzelle, die genügend Platz für das Spulensystem und eine ausreichend große Menge Probenmaterial bietet, stellt die von C. Sutter konzipierte Flüssigkeitsdruckzelle dar [61]. Es handelt sich hierbei um eine einfache Kolben-Zylinder-Druckzelle aus unmagnetischem Kupfer-Beryllium, die einem maximalen Druck von 1.2 GPa (der Fließgrenze

von CuBe) standhält. Die Druckflüssigkeit wird in einer Teflonhülse, die mit einem Stopfen aus CuBe versehen ist, im Druckbereich gehalten. Um das Wegfließen des Teflons zu verhindern, wird die Hülse von oben mit einer Dichtlippe -ebenfalls aus CuBe- versehen.

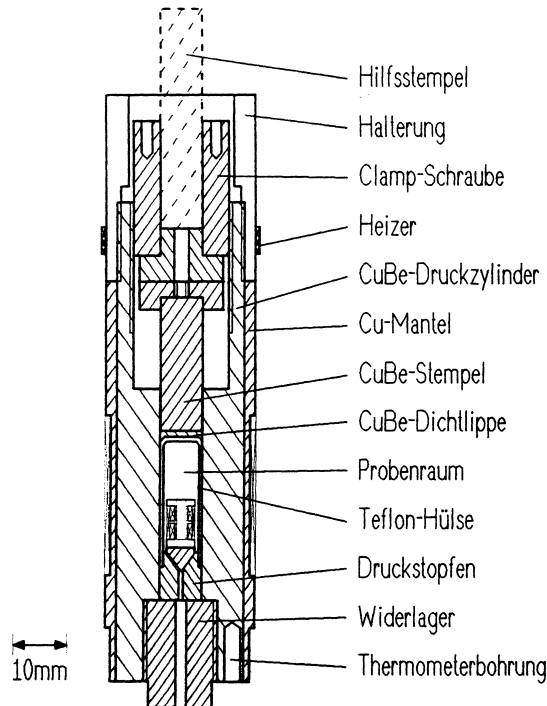


Abbildung 4.1: Aufbau der Flüssigkeitsdruckzelle aus [63]

Als Druckflüssigkeit kam zunächst ein Gemisch (1:1) aus n-Pentan und Isopentan zum Einsatz. Diese Alkoholmischung verfestigt sich bei Zimmertemperatur erst unter einem Druck von 5.6 GPa, so dass während des Druckanlegens sicher hydrostatische Verhältnisse gegeben sind. Außerdem kristallisieren langkettige Alkohole beim Verfestigen nicht aus. Leider wirkt diese Mischung aber als -wenn auch schwaches- Lösungsmittel für die verwendeten Klebstoffe¹, weshalb sich nach mehreren Tagen Probleme bei der Haltbarkeit der Verklebungen ergeben können. Daher wurde ab den Messungen an $Ce_2Pd_3Ge_5$ Fluorinert² als Druckflüssigkeit eingesetzt. Diese Substanz ist chemisch praktisch inaktiv und macht bei 178 K eine Art Glasübergang, was gewährleistet, dass auch nach dem Abkühlen die hydrostatischen Verhältnisse innerhalb des Druckmediums erhalten bleiben.

¹Uhu endfest zur Fixierung der Kupferwindungen auf dem Spulenträger

²FC-77, 3M Deutschland GmbH

Bei beiden Flüssigkeiten entsteht aber durch das Stocken beim Abkühlen eine Kontraktion, welche stets mit einem Druckverlust von etwa 0.3 GPa verbunden ist. Dazu kommt durch Reibungsverluste noch ein dem angelegten Druck proportionaler Anteil, wodurch sich der bei Helium-Temperatur maximal erreichbare Druck auf etwa 0.6 GPa reduziert.

Aufgrund dieser Verluste ist es ratsam, die Druckbestimmung erst bei tiefen Temperaturen vorzunehmen. Deshalb wird neben dem Probenmaterial auch ein sehr kleines Stückchen Indium oder Blei mit in die Spule eingebracht. Anhand der Verschiebung des supraleitenden Übergangs dieser Substanzen kann auf den am Probenort herrschenden Druck geschlossen werden [62].

4.2 Das Messprinzip

Der prinzipielle Aufbau ist von Drechsler [63] übernommen, wobei zum einen einige präparative Vereinfachungen vorgenommen wurden [64] und in zwei Schritten die Auflösung erhöht werden konnte.

Mit Hilfe eines astatisch gewickelten Spulenpaares, der Pick-up-Spule, wird die Induktionsspannung gemessen, die von einer konzentrisch um dieses Paar gewickelten Erregerspule hervorgerufen wird. Der für das Erregerfeld nötige Wechselstrom wird mit einer speziellen Stromquelle³ generiert, die mittels einer frequenzabhängigen Eingangsspannung gesteuert wird. Diese Wechselspannung wird durch einen Oszillator⁴ geliefert, welcher auch den die Induktionsspannung messenden Lock-In-Verstärker⁵ triggert. Dieser Verstärker kann von einer eingespeisten Wechselspannung $U = R \exp(i\phi)$ den Radius R und die Phasenlage ϕ bestimmen. Anders als bei Drechsler ist es aber auch möglich, den Real- und den Imaginärteil des Messsignals in beliebiger Phasenlage zu trennen und einen Kanal zu messen, während der andere Kanal übersteuert ist.

Normalerweise liegt das induktive Signal 90° phasenverschoben zum Erregerstrom. Das durch kleine Unregelmäßigkeiten beim Wickeln der Spulen oder Formveränderungen unter

³Fa. Rahf, Braunschweig, Modell 1

⁴Krohn-Hite, Modell 4024A

⁵EG&G, Princeton Applied Research 5210

Druck hervorgerufene Differenzsignal schlägt sich im Imaginärteil des Messsignals nieder und macht den Großteil des bei Drechsler dargestellten Offsets des Radius' aus. Dieser ist oft sehr viel größer als die Suszeptibilitätsänderung des Probenmaterials bei einem Phasenübergang, d.h. die Auflösung dieses eigentlich gesuchten Probensignals wird durch die unvermeidlichen Unzulänglichkeiten der Präparation reglementiert.

Um diesen Offset zu beheben hat Neemann [65] eine Stromteilerschaltung konzipiert, die es erlaubt, eine zweite Spule anteilig ebenfalls mit dem Erregerstrom zu versorgen.

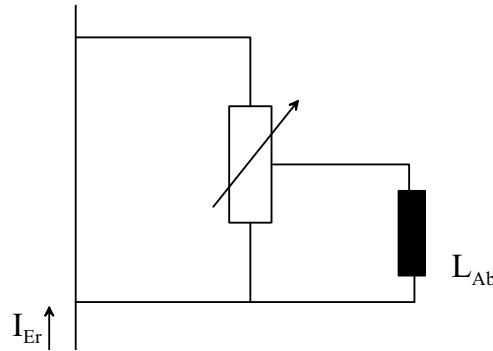


Abbildung 4.2: Stromteilerschaltung zur Versorgung der Abgleichspule

Diese sogenannte Abgleichspule L_{Ab} braucht nur aus sehr wenigen Windungen zu bestehen und wird auf eine Hälfte des Spulensystems aufgebracht. Mit Hilfe der obigen Schaltung wird diese Spule mit Strom versorgt und ein magnetisches Wechselfeld erzeugt. Dieses ist in Stärke und Polung so steuerbar, dass es den größten Teil der Verstimmung der Pick-up-Spulen kompensiert und den Offset um 2 bis 3 Größenordnungen reduziert. Ein solcher Abgleich wird einmal vor der eigentlichen Messung bei einer festen, frei wählbaren Temperatur vorgenommen.

Aufgrund von Streukapazitäten in den Zuleitungen ist die Phasenlage der beiden Erregerströme in der jeweiligen Spule allerdings leicht modifiziert, so dass der verbleibende Offset senkrecht zum induktiven Signal steht. Misst man also nicht den Radius, kann mit dem oben beschriebenen Lock-In-Verstärker der nötige Messbereich noch weiter verkleinert und die Auflösung entsprechend erhöht werden. Dazu dreht man die Phasenlage so, dass das Offsetsignal U_{Off-2} in y-Richtung liegt. Dann wird mit dem x-Kanal das rein induktive Probensignal U_{Probe} gemessen.

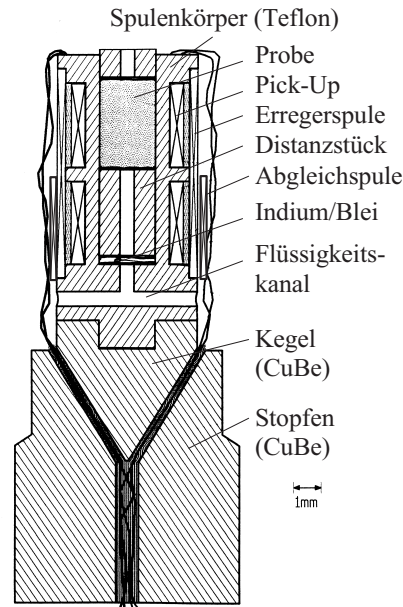


Abbildung 4.3: Spulensystem mit Probenmaterial auf Druckstopfen

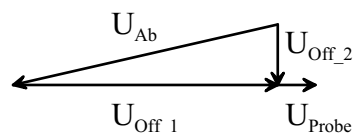


Abbildung 4.4: Vektorielle Betrachtung der verschiedenen Induktionsspannungen

In dieser Konfiguration wurden die Daten von $Ce_2Ir_3Si_5$ und $Ce_2Pd_3Ge_5$ aufgenommen. Die dabei gewonnen Erfahrungen führten zu den Spezifikationen für den Bau einer Dual-Stromquelle⁶, die einen Erregerstrom bis 10 mA im Frequenzbereich bis 2000 Hz liefert und einen dazu regelbar in der Phase verschobenen Abgleichstrom, dessen Stromstärke ebenfalls variiert werden kann. Auf diese Weise ist es möglich, beide Kanäle bis auf ein Restsignal von wenigen Nanovolt abzugleichen. Mit diesem Aufbau wurden alle weiteren in dieser Arbeit vorgestellten Materialien untersucht. Dabei erlaubt das von H. Neemann geschriebene Messprogramm das gleichzeitige Auslesen beider Kanäle. So können zusätzlich dissipative Effekte, die auf Relaxationsvorgänge im Material schließen lassen, detektiert

⁶Fa. Rahf, Braunschweig

werden [66].

Der Vorteil dieses Messprinzips liegt darin, dass durch einen gezielten Abgleich auch kleine Signaländerungen gut aufgelöst werden können. Dafür ist es nicht möglich, absolute Werte zu messen. Eine Kalibrierung ist nicht möglich, da ein Abgleich nicht reproduzierbar ist, was vermutlich auf eine Deformation der Spule unter Druck zurückzuführen ist. Statt dessen kann aber mit Hilfe der Spulenparameter aus der Höhe des Differenzsignals rechnerisch die Änderung der Suszeptibilität abgeschätzt werden. Eine solche Abschätzung trifft sicher die richtige Größenordnung, eine Genauigkeit über 25% ist aber nicht zu erwarten. Dies liegt zum einen daran, dass der Füllfaktor sehr schlecht zu bestimmen ist. Zum anderen zeigt der Vergleich verschiedener Versuchsdurchläufe mit identischer Präparation, dass allein durch einen Wechsel von Ent- und Belastung ein Signalunterschied (bei gleichen Drücken) von 10% auftreten kann.

4.3 Magnetische Phasenübergänge in der Suszeptibilität

Der Magnetismus von Metallen, die durch lokalisierte magnetische Momente (Spins) charakterisiert sind, wird häufig mit Hilfe der Molekularfeld-Theorie (oder Mean-Field-Theorie) beschrieben [67]. Dabei wird die Austauschwechselwirkung, die mit einem Energieunterschied $2J_{ij}$ bei paralleler statt antiparalleler Ausrichtung der Spins \hat{S}_i mit \hat{S}_j verbunden ist, durch Einführung einer linearen Näherung berechnet. Indem das Produkt der Spinoperatoren der wechselwirkenden Atome durch das Produkt eines Spinoperators mit dem Erwartungswert des anderen ersetzt wird, erhält die Austauschwechselwirkung den Charakter eines inneren Feldes B_{MF} , welches von der Magnetisierung des Materials abhängt. Diese Betrachtung liefert rückwirkend die Erklärung des schon von Weiß 1907 phänomenologisch eingeführten inneren Feldes, welches damals zur Beschreibung der Vorgänge im Ferromagneten herangezogen wurde [68].

Tatsächlich eignet sich das Modell aber, um das magnetische Verhalten vieler magnetischer Systeme, wie z.B. auch Spin-Gläser, zu untersuchen [71]. Im Fall von Ferro- und Antiferromagneten ergibt sich für Temperaturen oberhalb der jeweiligen Ordnungstemperatur in beiden Fällen ein modifiziertes, paramagnetisches Verhalten, welches durch das

Curie-Weiß-Gesetz

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta_W} \quad (4.1)$$

beschrieben wird. Dabei fällt beim Ferromagneten die materialspezifische Weißsche Temperatur Θ_W mit der Curie-Temperatur T_c zusammen, bei der sich die langreichweitige, magnetische Ordnung aufbaut. Dies ist für bekannte Ferromagnete experimentell gut bestätigt [69]. Abweichungen von dieser Regel entstehen dann, wenn weitere Effekte, wie z.B. das Kondo-Screening, die magnetische Ordnung beeinflussen [72], [73]. Der Vergleich des Mean-Field-Konzeptes mit verschiedenen Ising-Modellen zeigt auch, dass die so bestimmte Curie-Temperatur gegenüber der exakten Rechnung überschätzt wird [76].

Bei einem Antiferromagneten, der im einfachsten Fall wie zwei ineinander gestellte Ferromagneten betrachtet werden kann, ist Θ_W nach der obigen Theorie negativ. Der Betrag stimmt in erster Näherung, wenn nur die Wechselwirkungen der nächsten Nachbarn betrachtet werden, mit der Néeltemperatur überein [67]. Im Experiment weichen die Messwerte allerdings oft sehr stark voneinander ab und weisen sogar positive Werte von Θ_W auf [69], wodurch sich oft schon der Einfluss weiterer Nachbaratome, kompliziertere Kristallstrukturen oder komplexere magnetische Strukturen bemerkbar machen.

Mit Hilfe der Molekularfeldtheorie lässt sich auch der temperaturabhängige Verlauf der spontanen Magnetisierung unterhalb der Ordnungstemperatur verstehen. Die Rechnung verläuft für die antiferromagnetische Ordnung analog zum ferromagnetischen Fall, nur dass die beiden Untergitter eine entgegengesetzte Spin-Ausrichtung aufweisen und daher die Nettomagnetisierung gleich Null ist [70].

Um auch den Verlauf der Suszeptibilität beim Antiferromagneten aus diesem Modell abzuleiten, wird der Einfluss eines kleinen Magnetfeldes auf die Magnetisierung untersucht. Hierbei ist zwischen der Wirkung der Feldkomponenten, die senkrecht zur Spinausrichtung stehen und zu χ_s führen, und der, die in parallele bzw. antiparallele Richtung weist (mit χ_p), zu unterscheiden. In einem Polykristall setzt sich die gesamte Suszeptibilität zusammen wie:

$$\chi(T) = \frac{2}{3}\chi_s(T) + \frac{1}{3}\chi_p(T) \quad (4.2)$$

Bei $T = 0$ hat sich die magnetische Ordnung vollständig etabliert, es gibt keine thermisch

induzierten Auslenkungen mehr, sodass ein parallel zu den Spins ausgerichtetes Magnetfeld die Magnetisierung der Untergitter auch nicht mehr verändern kann (der Extremfall einer metamagnetischen Umwandlung ist bei kleinen Feldern in der Regel nicht zu erwarten). Bei endlichen Temperaturen werden die Spins statistisch verteilt aus Ruhelage gedreht, wodurch das angelegte Feld diese ausrichten kann. Mit steigender Temperatur folgen so mehr und mehr Spins dem Feld, und die Suszeptibilität steigt langsam vom Wert 0 bei $T = 0$ bis auf $\chi_p(T_N) = \frac{C}{T_N - \Theta}$ beim Erreichen der Néeltemperatur an.

Bei einem senkrecht zu den Spins ausgerichteten Magnetfeld ergibt sich dagegen immer ein Drehmoment, welches die Spins in Feldrichtung bewegen würde. Diesem entgegen stehen die Wechselwirkungen der entgegen gerichteten Spins untereinander. Beide Effekte sind aber, solange die thermischen Fluktuationen zu klein sind, um die magnetische Ordnung zu zerstören, nicht temperaturabhängig. Aus der Theorie erhält man so:

$$\chi_s = \chi_p(T_N) = \frac{g^2 \mu_B^2 n}{2\nu J} \quad (4.3)$$

Und für die Höhe des Peaks in einem Polykristall:

$$\Delta\chi = \frac{1}{3}\chi(T_N) = \frac{1}{3} \frac{g^2 \mu_B^2 n}{2\nu J} \quad (4.4)$$

Dabei ist $g\mu_B$ das Produkt aus dem Gyromagnetischen Faktor und dem Bohrschen Magneton und beschreibt das magnetische Moment des ordnenden Spins. In Kondo-Systemen ist durch das teilweise Abschirmen somit die Peak-Höhe entsprechend reduziert. Diese hängt zudem noch von der Spindichte n , der Anzahl der nächsten Nachbarn ν und der Austauschwechselwirkung J ab.

Der temperaturabhängige Verlauf der Suszeptibilität wird durch eine implizite Gleichung beschrieben, welche numerisch zu lösen ist. Für Temperaturen unterhalb von T_N kann er aber zunächst durch eine Gerade und für $T \ll T_N$ durch einen Exponentialverlauf gut angenähert werden.

Da durch Einführen des Molekularfeldes die magnetischen Wechselwirkungen der einzelnen Momente durch ein gemeinsames, gemittelttes Feld beschrieben werden, können kurzreichweitige Einflüsse nicht erfasst werden. Aus diesem Grund wird der Verlauf der Suszeptibilität in der Nähe des Phasenüberganges nicht vollständig beschrieben. Die dort auftreten-

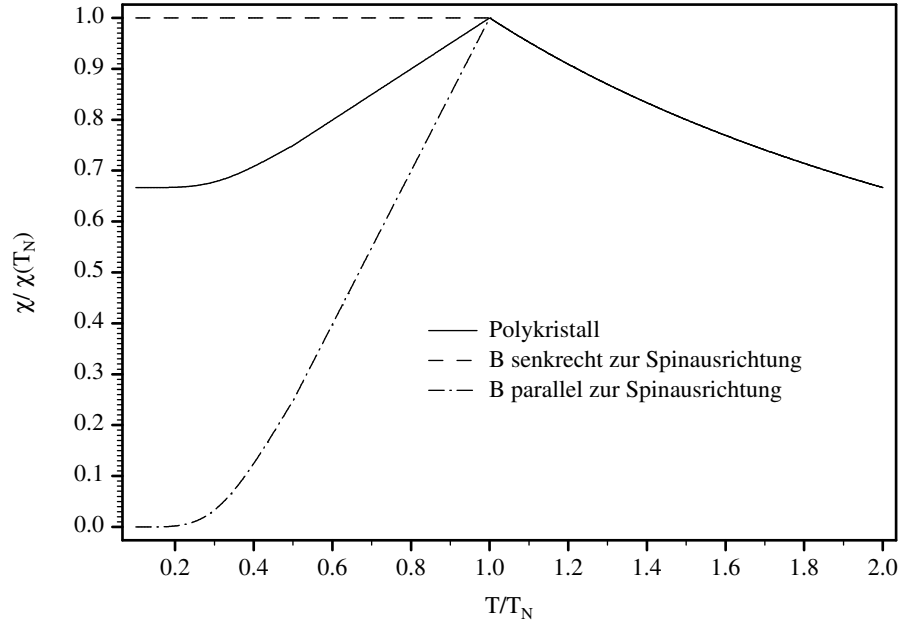


Abbildung 4.5: Suszeptibilität eines Antiferromagneten im Molekularfeld-Modell

den Fluktuationen und kurzreichweitige Ordnung führt zu einem gegenüber der Theorie verbreiterten Peak.

Die Suszeptibilität eines Ferromagneten ist unterhalb von T_c in der Regel durch die Domänenbildung geprägt. Statt einer Änderung der Magnetisierung innerhalb der Weißschen Bezirke tritt durch Verschiebung der Blochwände eine Größenänderung dieser Gebiete auf. Da die Blochwände Bereiche mit stark unterschiedlicher Spinausrichtung trennen, sind zwar nur wenige Spins betroffen, dafür ändern diese aber ihre Richtung erheblich. Je nach magnetischer Härte der untersuchten Materialien ist die Änderung der Magnetisierung durch ein kleines Magnetfeld also größer (weiches Material) oder kleiner (hartes Material), was sich in der Steigung der Neukurve ausdrückt.

Ohne ein zusätzliches äußeres Feld misst die AC-Suszeptibilität diese Steigung im Ursprung der Hystereseschleife (je nach Amplitudenstärke [74]), wo meist noch reversible Wandverschiebungen vorherrschen (siehe Abbildung 4.6, $\chi_{AC}(0)$). Daher weist der temperaturabhängige Verlauf bei weichen Materialien einen Peak auf, der um Größenordnungen höher als der eines Antiferromagneten sein kann.

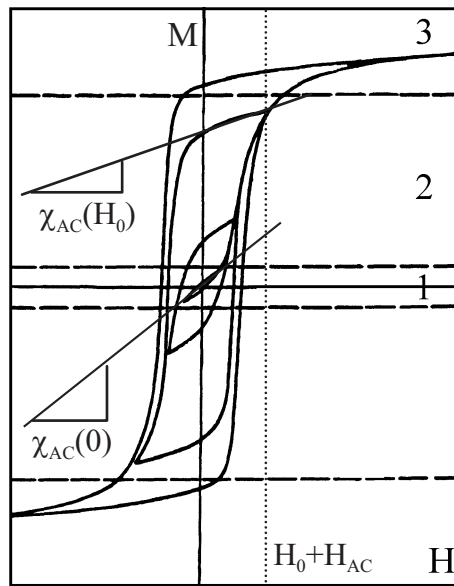


Abbildung 4.6: Hysteresekurven eines Ferromagneten bei verschiedenen Amplituden von quasi stationären Magnetfeldern H und daraus abgeleitete Signalhöhe der AC-Suszeptibilität.

Durch Anlegen eines äußeren Gleichfeldes H_0 wird der Endpunkt entlang der Neukurve verschoben (bis $H_{AC} + H_0$, gestrichelte Linie). Der mit der AC-Amplitude H_{AC} überstrichene Bereich entspricht dann etwa der Steigung einer nicht voll ausgesteuerten Hysteresekurve bei abnehmender Feldstärke im Gebiet der Spitze ($\chi_{AC}(H_0)$).

Die Summe aus beiden Feldstärken $H_0 + H_{AC}$ bestimmt dabei, ob die Wirkung der reversiblen Wandverschiebungen (1), irreversiblen Wandverschiebungen mit Barkhausensprüngen (2) oder reversiblen Magnetisierungsänderungen durch Spindrehungen (3) detektiert werden.

Eine Erhöhung eines äußeren Gleichfeldes bei AC-Messungen an einem Ferromagneten führt somit im allgemeinen zu einem Absinken der Peakhöhe. Ist das Feld genügend groß, wodurch die Blochwände soweit verschoben sind, dass nur noch Domänen mit einer Spinausrichtung fast in Feldrichtung bestehen, hat man quasi den Zustand mit einer Domäne erreicht. Das AC-Feld führt jetzt dazu, dass sich teilweise die Spins innerhalb der Domäne ausrichten. Verstärkt man das Gleichfeld noch weiter, tritt Sättigung ein, die Steigung

im Bereich der Spitze ist Null und das AC-Signal verschwindet ganz. Je nach Temperatur ändert sich der Verlauf der Hystereseschleifen und damit die Steigung der Neukurve. Bei nicht periodisch angeordneten Momenten kann die magnetische Härte und damit das Signal in der AC-Suszeptibilität erheblich mit der Temperatur variieren. [75].

In den bisherigen Betrachtungen sind weitgehend isotrope Verhältnisse vorausgesetzt. Durch Einflüsse des Kristallfeldes gibt es jedoch häufig eine Vorzugsrichtung, in der die Anisotropieenergie ein Minimum aufweist, so dass sich die Momente am leichtesten in dieser Richtung anordnen. Daher stellt die Suszeptibilität im allgemeinen einen Tensor 2. Stufe dar. In Antiferromagneten kann diese Anisotropie dazu führen, dass die leichte Richtung der Untergitter unterschiedlich ist, wodurch ein verkippter Antiferromagnet mit einer leichten Restmagnetisierung entsteht. Auch kann ein parallel zur leichten Richtung angelegtes Magnetfeld zu einem Spin-Flop-Prozess führen, bei dem die Momente eines Untergitters aus der leichten in eine schwere Richtung gedreht werden, da in starken Feldern die Magnetisierung senkrecht zum äußeren Feld stabil ist. Erst bei noch größeren Feldstärken kommt es dann zu einer metamagnetischen Umwandlung. Sind die magnetischen Momente in den Untergittern unterschiedlich groß, liegt Ferrimagnetismus vor. Innerhalb dieser Grundphänomene kann die Kombination von komplexeren Kristallstrukturen mit entsprechenden Kristallfeldern zu einer Vielzahl langreichweitig geordneter magnetischer Strukturen führen.

Diese Anisotropie ist aber auch der Grund dafür, dass bei den Betrachtungen der antiferromagnetischen Suszeptibilität eine Fallunterscheidung zwischen einem parallel und einem senkrecht zu den Spins ausgerichteten Feld gemacht werden musste. Ohne eine leichte Richtung würden sich die Spins aus energetischen Gründen stets senkrecht zur Feldrichtung orientieren, und der Fall des parallelen Feldes träte gar nicht auf [76].

Als Spingläser werden Materialien bezeichnet, in denen eine magnetische Ordnung nur so kurz reicht, dass in der Neutronenstreuung keine magnetischen Bragg-Reflexe auftreten. Dennoch wird bei einer charakteristischen Temperatur T_f ein „Einfrier-Vorgang“ durch einen Peak in der AC-Suszeptibilität sichtbar, wogegen in der spezifischen Wärme nur ein breiter Buckel oberhalb von T_f -untypisch für einen Phasenübergang- zu sehen ist. Kennzeichnend für ein Spinglas ist ferner die frequenzabhängige Lage des Peaks sowie

Unterschiede in der feldabhängigen Magnetisierung unterhalb von T_f je nachdem ob beim Abkühlen das Feld bereits bestand (FC) oder nicht (ZFC). Der Ursprung dieses Phänomens liegt in der Frustration einzelner Momente, welche z.B. durch Mischung von ferro- und antiferromagnetisch koppelnder Momente hervorgerufen werden kann [77].

Beim supraleitenden Phasenübergang springt der Wert der Suszeptibilität innerhalb eines engen Temperaturbereichs ΔT auf den Wert -1 eines idealen Diamagneten. Die Breite des Intervalls ist dabei im wesentlichen von der Homogenität des Materials abhängig. Allerdings verursacht der Übergang vom Skin- zum Meißner-Effekt im Zwei-Flüssigkeitsmodell ein Ausschmieren der Tieftemperaturflanke sowie einen eventuellen Peak bei T_C [78].

Der Einfluss der Amplitude des Erregerfeldes auf nichtlineare Feldabhängigkeiten in der AC-Suszeptibilität ist im Anhang 3 am Beispiel des supraleitenden Überganges untersucht worden. Dieser zeichnet sich zum einen durch eine einfache Beschreibung der Phasenumwandlung (Stufenfunktion) in der Suszeptibilität aus. Zum anderen können Verallgemeinerungen abgeleitet werden, da sich der funktionelle Verlauf eines beliebigen Phasenübergangs durch eine Vielzahl von Stufenfunktionen annähern lässt.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass die Messung der AC-Suszeptibilität eine gute Methode zum Detektieren verschiedener magnetischer Phasenübergänge darstellt. Im Einzelfall ist aber die Entscheidung, welche Art des Magnetismus in der jeweiligen Phase vorliegt oft nur mit Hilfe zusätzlicher Untersuchungen möglich.

5 Ergebnisse der AC-Suszeptibilität an $Ce_2T_3Ge_5$

5.1 $Ce_2Ir_3Ge_5$

Alle Messungen wurden mit einem Erregerstrom von 8 mA und einer Messfrequenz von 794 Hz durchgeführt. Die Erregerspule bildeten 247 Windungen in 4 Lagen aus 100 μm starkem Kupferdraht mit einem mittleren Durchmesser von 4.25 mm und einer Länge von 7 mm. Die Amplitude des magnetischen Wechselfeldes betrug also ca. 280 A/m bzw. 350 μT .

Die Pick-up-Spulen hatten je 388 Windungen aus 45 μm starken Kupferdraht, die auf sechs Lagen einer Länge von 3 mm verteilt wurden. Bei einem mittleren Durchmesser von 3.75 mm ergibt sich eine Induktivität von ca. 0.7 mH. Der Hohlraum des Spulensystems war im unteren Teil mit einem kleinen Stück Indium¹ (ca. 50 μg) und einem Distanzstück aus Teflon gefüllt. Der obere Teil wurde möglichst dicht mit kleinen Probenstückchen (insgesamt 35 mg) aufgefüllt, so dass sich für die obere Pick-up-Spule ein Füllfaktor von etwa einem Drittel ergibt (der Rest wird durch die Druckflüssigkeit und das Teflon des Spulenträgers -beides Materialien mit vernachlässigbarer Suszeptibilität- gebildet). Nach den Magnetisierungsmessungen von Becker wäre demnach bei Nulldruck ein Peak in Höhe von etwa 54 nV zu erwarten.

In Abbildung 5.1 sind nun die Messergebnisse an $Ce_2Ir_3Ge_5$ dargestellt. Man erkennt einen Peak um 9.4 K, der auf den antiferromagnetischen Phasenübergang zurück geht.

¹Koch-Light Laboratories Ltd, 99.999%

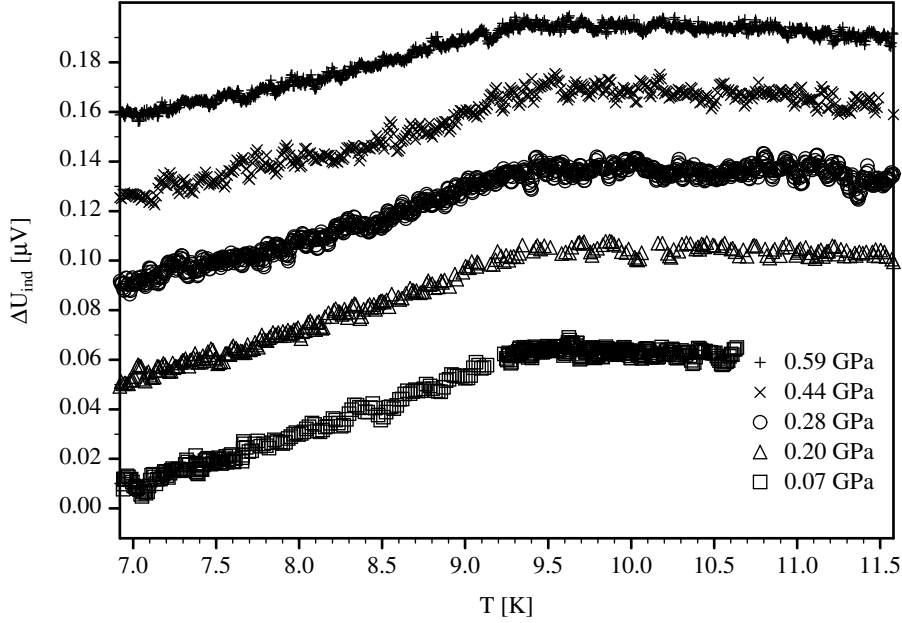


Abbildung 5.1: AC-Suszeptibilität von $Ce_2Ir_3Ge_5$ bei verschiedenen Drücken

Der Nullabgleich ist bei 3 K vorgenommen worden, aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Kurven aber teilweise mit einem Offset versehen, so dass der Spannungshub in der erwarteten Größenordnung liegt. Offenbar sind aber die magnetischen Eigenschaften des Materials nur wenig durch hydrostatischen Druck zu beeinflussen.

Da das antiferromagnetische Signal der Probe außerdem nur sehr schwach ausgeprägt ist, erschwert das verbliebene Rauschen die Auswertung der Messung. Es erscheint daher sinnvoll, an die Messwerte einen physikalisch motivierten Kurvenverlauf anzupassen und aus den Fitparametern die gesuchte Néeltemperatur zu gewinnen. Hierzu bietet es sich nach Kapitel 4 an, den Hochtemperaturteil mit einem Curie-Weiß-Gesetz (mit C und Θ_W als Fitkoeffizienten) und die Tieftemperaturflanke mit einer Geraden (Steigung m und y-Achsenabschnitt b als Parameter) zu beschreiben. Diese Funktionen ergeben sich aus dem Molekularfeld-Modell, und die gesuchte Néeltemperatur wird danach dem Schnittpunkt der beiden Fitfunktionen zugeschrieben. Um diesen Punkt variabel zu lassen, können die Messpunkte in einem kleinen Temperaturintervall (0.5 bis 1 K) um den Phasenübergang aus den Stützpunkten ausgeschlossen werden. Aufgrund der in diesem Bereich auftretenden

Fluktuationen ist eine Abweichung von dem vorgegebenen funktionellen Verlauf ohnehin wahrscheinlich.

Damit dieses Verfahren gelingt, muss die Messkurve so mit einem passenden Offset versehen werden, dass der Verlauf bis auf einen Faktor dem absoluten Wert der Suszeptibilität entspricht. Da eine genaue Kalibrierung des Spulensystems nicht möglich ist, wird für diesen Zweck eine rechnerische Kalibrierung vorgenommen. Aus den Messdaten von Becker kann der Absolutwert im Maximum entnommen werden (0.009 emu/Ce-mol) und mit Hilfe der Spulenparameter in eine Induktionsspannung umgerechnet werden (162 nV). Die Messkurven wurden also soweit verschoben, bis im Peak dieser Wert erreicht war. Weil der Druckeffekt sehr klein ist, kann dieser Maximalwert für alle Kurven gleich angesetzt werden. Außerdem liefert der von Becker gemessene Temperaturverlauf die Weißsche Temperatur in der Nähe des Ordnungsüberganges ($\Theta_W = -35 \text{ K}$) als Anfangswert für den Fit.

Wie in Abbildung 5.1 zu sehen ist, unterscheiden sich die einzelnen Messkurven nur wenig. Daher sind im folgenden exemplarisch nur die Fitfunktionen bei 0.59 GPa gezeigt (Abbildung 5.2). Der Schnittpunkt der beiden Funktionen liegt in diesem Fall bei 9.48 K .

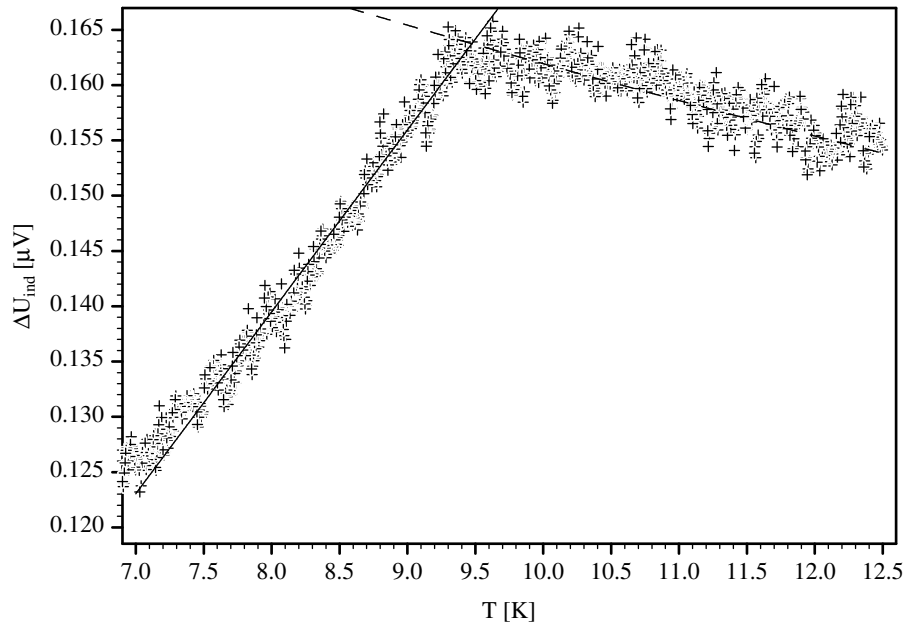


Abbildung 5.2: Fitfunktionen bei 0.59 GPa , $C = 7.69 \text{ } \mu\text{VK}$, $\Theta = 37.5 \text{ K}$, $m = 16.5 \text{ nV/K}$,
 $b = 467 \text{ } \mu\text{V}$

Man erkennt aber, dass dieses Ergebnis merkbar davon abhängt, wie groß das ausgesparte Intervall um die Ordnungstemperatur ist. Für verschiedene Fitversuche ergibt sich eine Ungenauigkeit für T_N von ± 0.1 K. In der gleichen Größenordnung bewegt sich der Fehler, der aus der ungenauen Kalibrierung der Spule resultiert. Dies sei durch eine einfache Abschätzung gezeigt.

Die Fitfunktion oberhalb der Ordnungstemperatur ist

$$\chi(T) = \frac{\tilde{C}}{T + \tilde{\Theta}} \quad (5.1)$$

Der physikalische Verlauf beinhaltet aber einen Offset A , der durch die fehlerhafte Kalibrierung nicht mit berücksichtigt wird. Daher weichen die Fitparameter \tilde{C} und $\tilde{\Theta}$ von den physikalischen Materialparametern C und Θ ab. Bei der Temperatur T mögen die Funktionen den gleichen, durch die Messpunkte vorgegebenen Wert haben. Dieser Punkt sei um ΔT vom Schnittpunkt der beiden Fitfunktionen entfernt. Dort führt der unterschiedliche funktionelle Verlauf zu einem Abstand der beiden Funktionen

$$\Delta\chi = A + \frac{C}{T - \Delta T + \Theta} - \frac{\tilde{C}}{T - \Delta T + \tilde{\Theta}} \quad (5.2)$$

$$= A + \frac{C}{T + \Theta} \frac{1}{1 - \frac{\Delta T}{T + \Theta}} - \frac{\tilde{C}}{T + \tilde{\Theta}} \frac{1}{1 - \frac{\Delta T}{T + \tilde{\Theta}}} \quad (5.3)$$

Solange ΔT klein gegen T und Θ bzw. $\tilde{\Theta}$ ist, gilt:

$$\Delta\chi \approx A + \frac{C}{T + \Theta} - \frac{\tilde{C}}{T + \tilde{\Theta}} + \Delta T \left(\frac{C}{(T + \Theta)^2} - \frac{\tilde{C}}{(T + \tilde{\Theta})^2} \right) \quad (5.4)$$

Da die beiden Funktionen am Punkt T gleich sind, addieren sich die ersten drei Terme zu Null. Diese Gleichheit lässt sich auch für eine weitere Näherung einsetzen:

$$\Delta\chi = \Delta T \left(\frac{C}{(T + \Theta)^2} - \frac{1}{T + \tilde{\Theta}} \left(A + \frac{C}{T + \Theta} \right) \right) \quad (5.5)$$

Unterscheiden sich Θ und $\tilde{\Theta}$ nur wenig, erhält man schließlich:

$$\Delta\chi \approx -\frac{\Delta T A}{T + \tilde{\Theta}} \quad (5.6)$$

Diese Verschiebung führt zu einem falschen Schnittpunkt mit der Geraden $y = mT + b$, die den Tieftemperaturteil beschreibt. Statt bei

$$\chi(T_N) = mT_N + b \quad (5.7)$$

liegt der Schnittpunkt bei

$$\chi(T_N) + \Delta\chi = m(T_N + \Delta T_N) + b \quad (5.8)$$

$$= mT_N + b + \Delta\chi \quad (5.9)$$

Daraus ergibt sich:

$$\Delta T_N = -\frac{\Delta T A}{m(T + \tilde{\Theta})} \quad (5.10)$$

Mit dem oben angegebenen Wert für $\tilde{\Theta}$ und m , einem Temperaturintervall $\Delta T=1$ K und einem Offsetfehler von $A=50$ nV erhält man so eine Unsicherheit für T_N von 0.06 K.

Die Druckbestimmung wurde durch die Suszeptibilitätsmessung des supraleitenden Übergangs von Indium vorgenommen. Da sich das Thermometer nicht im Hochdruck-Bereich befindet, hat sich die Apparatur als anfällig für leichte Temperaturgradienten zwischen der Probe und dem Thermometer erwiesen. Je nach Druck des die Zelle umgebenden Heliumgases streute die festgestellte Sprungtemperatur um 15 mK. Hieraus ergibt sich eine Messunsicherheit für den Druck von ± 0.025 GPa. Durch eine verbesserte thermische Ankopplung des Thermometers mit dem Widerlager konnte diese Unsicherheit bei späteren Versuchsreihen auf die Hälfte reduziert werden.

Die Betrachtungen aller Messkurven von $Ce_2Ir_3Ge_5$ führt auf das in Abbildung 5.3 dargestellte Phasendiagramm. Vergleicht man dieses mit dem Doniach-Diagramm, so ist das Material offenbar leicht links vom Maximum einzuordnen. Der angelegte Druck reicht aus, um das Material knapp über das Maximum, welches bei 0.35 GPa auftritt, zu schieben. Diese Beobachtung passt gut zu den Ergebnissen für die Kondo-Temperatur, die mit 9 K der Néeltemperatur bei Nulldruck entspricht [46]. Eine grobe Extrapolation ergibt einen kritischen Druck von etwa 11 GPa, bei dem die Ordnungstemperatur auf Null abgesunken sein sollte.

5.2 $Ce_2Pd_3Ge_5$

Die zweite Substanz des oben beschriebenen Legierungssystems, welche auf ihre Druckabhängigkeit untersucht wurde, ist $Ce_2Pd_3Ge_5$. Hierzu wurde ein Spulensystem eingesetzt

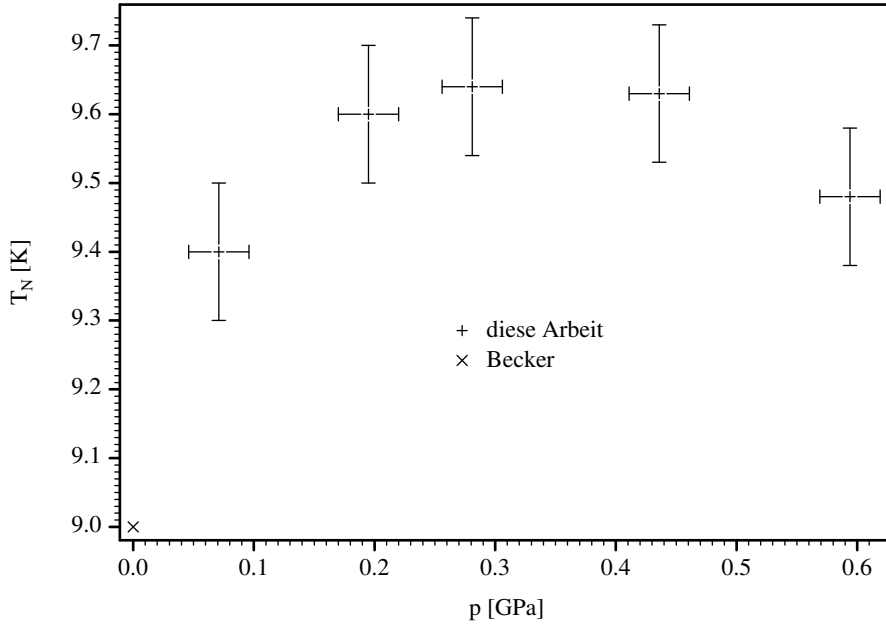


Abbildung 5.3: $Ce_2Ir_3Ge_5$: Abhängigkeit der Ordnungstemperatur vom Druck

mit je 386 Windungen auf der Pick-up-Spule, 240 Windungen auf der Erregerspule und 10 Windungen auf der Abgleichspule. Die Abmessungen waren die gleichen, wie bei dem Spulensystem der vorherigen Messreihe. Als Manometersubstanz wurde diesmal ein Stückchen Blei mit einer Masse von $50 \mu\text{g}$ eingebracht, weil die Ordnungstemperatur der Probe in der Nähe des supraleitenden Übergangs von Indium liegt. Die Masse des Probenmaterials betrug 15.4 mg . Als Erregerfrequenz wurden hier 1120 Hz gewählt, der Erregerstrom lag bei 8 mA .

Mit diesen Parametern lassen die vorangegangenen Messungen von Becker eine Peakhöhe erwarten, die die von $Ce_2Ir_3Ge_5$ um etwa eine Größenordnung übersteigt und im Maximum bei $2.2 \mu\text{V}$ liegt. Im Differenzsignal zwischen 3 K und dem Ordnungsübergang bei etwa 3.8 K ergibt sich ein Anstieg von 180 nV , welcher im Experiment bestätigt wird (siehe Abbildung 5.4).

Anders als $Ce_2Ir_3Ge_5$ zeigt $Ce_2Pd_3Ge_5$ einen deutlichen Druckeffekt. Dieser manifestiert sich zum einen in einer Verschiebung des Phasenüberganges zu höheren Temperaturen. Gleichzeitig wird der Peak immer breiter, was auf eine Zunahme der Fluktuationen im

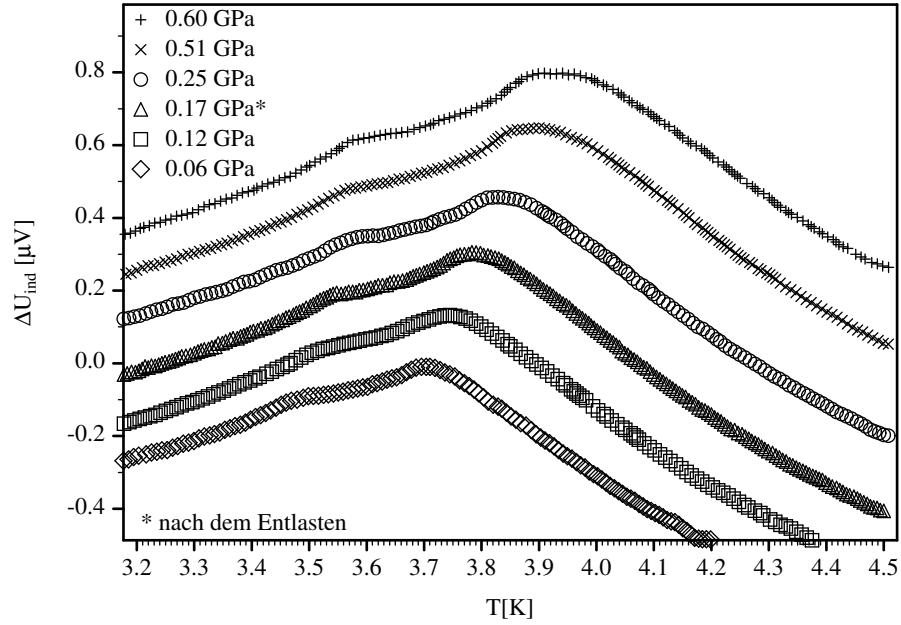


Abbildung 5.4: $Ce_2Pd_3Ge_5$: AC-Suszeptibilität bei verschiedenen Drücken

Bereich des Ordnungsüberganges schließen lässt. Einen ähnlichen Effekt sieht man in der spezifischen Wärme beim Anlegen verschiedener Magnetfelder [46].

Desweiteren zeigt sich ein kleinerer Peak bei etwa 3.45 K. Da sich in den Messungen von Becker -insbesondere in der spezifischen Wärme- keinerlei Anzeichen für eine zweite Struktur finden lassen, handelt es sich vermutlich um eine ferromagnetische Verunreinigung, die einen sehr kleinen Anteil an der Gesamtmasse hat. In diesem Fall kann für die Auswertung der Kurven davon ausgegangen werden, dass nur ein schmaler Bereich um den kleinen Buckel die Steigung der Tieftemperaturflanke beeinflusst.

Für den niedrigsten Druck erhält man dann mit dem Fit-Verfahren, wie bei den vorherigen Messungen, das in Abbildung 5.5 dargestellte Ergebnis. Offensichtlich bilden die Funktionen den Verlauf außerhalb des Buckels und einem engen Bereich um den Phasenübergang gut nach. Es fällt aber auf, dass sich die so bestimmte Néeltemperatur nicht in der Mitte des Peaks befindet sondern zu höheren Temperaturen verschoben erscheint. Dies steht im Widerspruch zu den Erkenntnissen von Fisher, wonach der Phasenübergang in Suszeptibilitätsmessungen im Vergleich mit dem magnetischen Anteil der spezifischen Wärme im

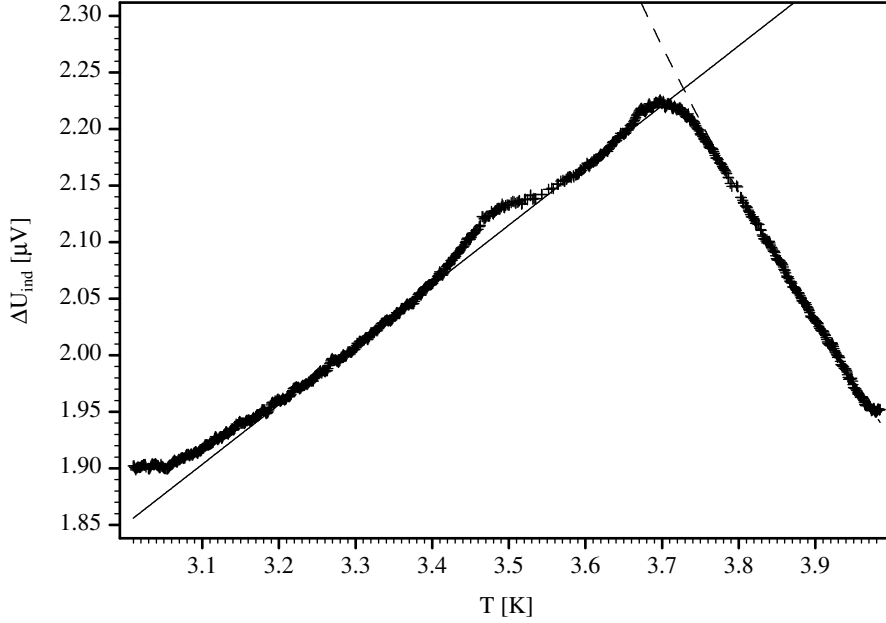


Abbildung 5.5: Fitfunktionen bei 0.06 GPa mit $m = 1.15 \mu\text{V/K}$, $b = 2.15 \mu\text{V}$, $\tilde{\Theta} = -2.04 \text{ K}$ und $\tilde{C} = 3.77 \mu\text{VK}$

Maximum von

$$\frac{d}{dT} (T\chi_p(T)) \quad (5.11)$$

zu liegen kommt [79] und damit unterhalb des Peaks zu suchen ist. Der Grund dafür liegt wahrscheinlich in der aufgrund des Kristallfeldeffektes veränderten Steigung des Hochtemperaturteils. Eine Abweichung vom rein antiferromagnetischen Curie-Weiß-Verhalten war in den Messungen von Becker schon bei 180 K aufgetreten, so dass eine Extrapolation des Verlaufes zwischen 4 und 3.85 K zu tieferen Temperaturen einen „falschen“ Schnittpunkt ergibt.

In der nächsten Auftragung sind die mit dem Molekularfeld angepasste Messkurve sowie die Ableitung nach 5.11 gegenüber gestellt (Abbildung 5.6). Man erkennt deutlich, dass das Maximum der Ableitung -wie erwartet- unterhalb des Maximums der Messkurve liegt. Offenbar sind also bei $Ce_2Pd_3Ge_5$ die Fluktuationen im Bereich des Phasenüberganges stärker ausgeprägt als bei $Ce_2Ir_3Ge_5$.

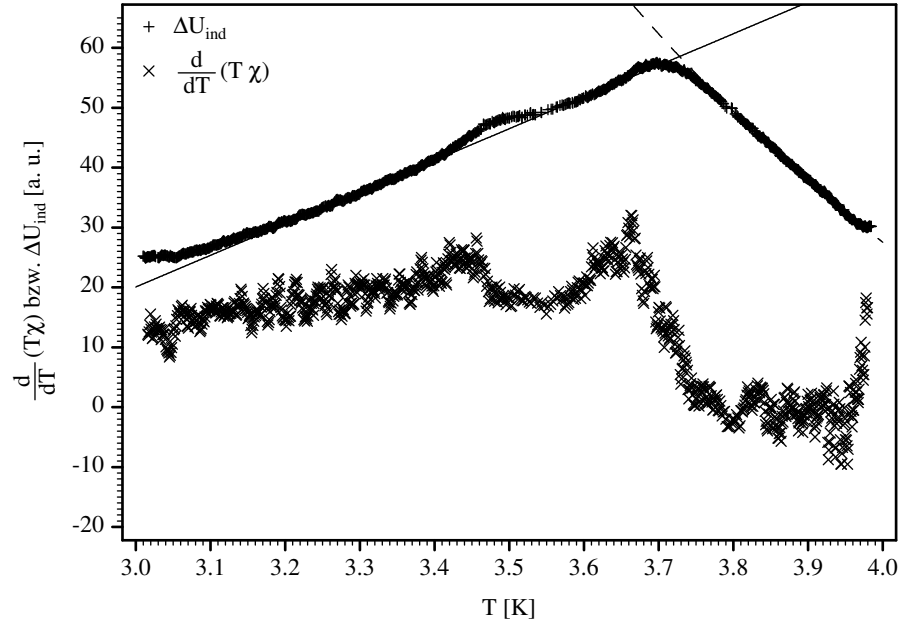


Abbildung 5.6: Vergleich der verschiedenen Auswertemethoden an $Ce_2Pd_3Ge_5$ bei 0.06 GPa

Zum Vergleich sind beide Methoden für den gesamten erreichten Druckbereich eingesetzt und in ein gemeinsames Phasendiagramm eingetragen worden. Dabei ist zu beachten, dass die Ableitung einer Messkurve mit einem höheren Rauschen behaftet ist und das Ergebnis daher stärker streuen kann.

Der qualitative Verlauf beider Ergebnisse unterscheidet sich wenig. Sie zeigen beide eine monoton mit dem Druck zunehmende Ordnungstemperatur. Damit ist das Material im Doniach-Diagramm links vom Maximum einzuordnen, d.h. in $Ce_2Ir_3Ge_5$ ist der Kondo-Effekt stärker ausgeprägt als in $Ce_2Pd_3Ge_5$.

Die Übergangstemperaturen, die nach 5.11 bestimmt wurden, liegen grundsätzlich niedriger, als die durch Anpassen des Molekularfeld-Modells gewonnenen. Auch ihr Anstieg scheint etwas geringer auszufallen, wobei dieser Effekt klein gegen die Messunsicherheiten ist.

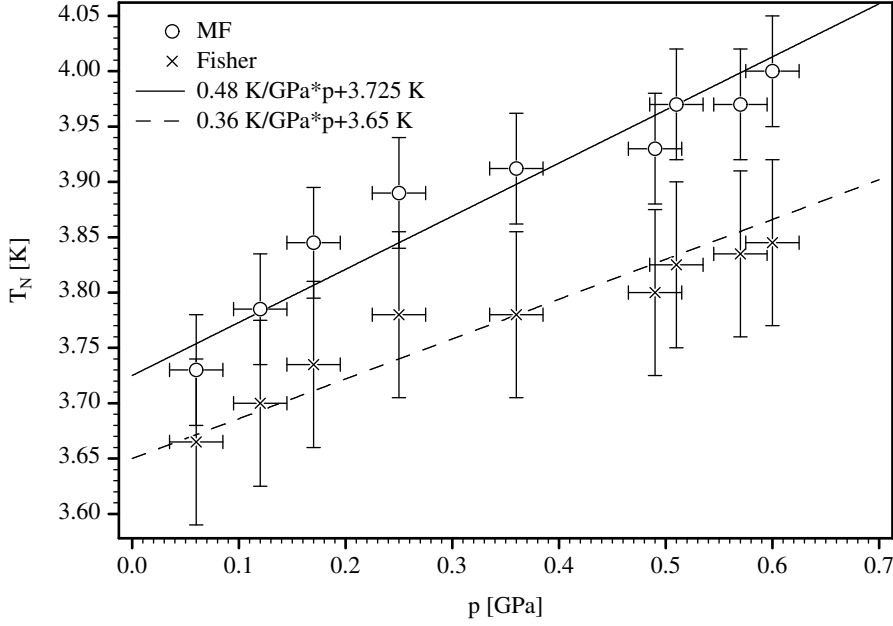


Abbildung 5.7: Vergleich der Ergebnisse der verschiedenen Auswertemethoden an $Ce_2Pd_3Ge_5$ bei verschiedenen Drücken

5.3 Diskussion der Druck- und Legierungsexperimente

In [80] haben Becker et al. $Ce_2Pd_3Ge_5$ und $CePd_2Ge_2$ miteinander verglichen. Beide Substanzen sind sich recht ähnlich, nur die Kristallfeldaufspaltung in der 122-Verbindung ist etwas größer (0, 110 und 220 K) und die Néeltemperatur liegt mit 5.1 K etwas höher. Auch die magnetische Struktur beider Legierungen ist sehr ähnlich, allerdings liegen in der 235-Verbindung die magnetischen Momente um 90° gedreht vor [48].

In Druck-Experimenten an $CePd_2Ge_2$ ist ebenfalls ein Anwachsen der Ordnungstemperatur festgestellt worden. Obwohl das Volumen der Einheitszelle pro Cer-Atom in der 235-Legierung um 0.7% kleiner ist, ist der mittlere Abstand zwischen den Cer- und den Palladium-Atomen in $Ce_2Pd_3Ge_5$ etwas größer ($\langle d_{Ce-Pd} \rangle = 3.39 \text{ \AA}$) als in der 122-Verbindung ($d_{Ce-Pd} = 3.33 \text{ \AA}$). Dies könnte die höhere Ordnungstemperatur in der 122-Verbindung erklären. Im allgemeinen liegt der Kompressionsmodul K in Metallen im Bereich von etwa 30 bis 400 GPa [81]. Eine Volumenänderung von 1.8%, die der obigen Änderung des (mittleren) Abstandes zwischen den Cer- und den Palladium-Atomen entspräche,

würde bei einem mittleren Wert von 100 GPa durch einen Druck von etwa 1.8 GPa hervorgerufen und der chemische Druck-Effekt zwischen den beiden Kristallstrukturen kann abgeschätzt werden zu: $\frac{dT_N}{dp} \approx 0.7$ K/GPa.

Der in $CePd_2Ge_2$ gefundene Druckeffekt liegt bei $dT_N/dp = 0.36$ K/GPa und ist in dem untersuchten Druckbereich (0 bis 2.2 GPa) konstant [83]. Dies entspricht dem Wert, der in $Ce_2Pd_3Ge_5$ in der Auswertung nach Fisher angefitet werden konnte. Im Rahmen der Messgenauigkeit kann also hier kein Unterschied aufgrund der Anisotropie festgestellt werden. Da beide Werte aber deutlich kleiner sind als der aus dem chemischen Druck bei Änderung der Kristallstruktur abgeschätzte, werden entweder zwischen beiden Strukturen weitergehende Unterschiede bestehen, die Auswirkungen auf die Hybridisierung oder die Bandstruktur haben oder der Kompressionsmodul dieser Legierungen liegt eher bei 200 GPa.

Bei einem ähnlichen Vergleich zwischen $Ce_2Ir_3Ge_5$ und seiner zugehörigen 122-Verbindung ist zu beachten, dass $CeIr_2Ge_2$ eine andere Kristallstruktur, nämlich die von $CaBe_2Ge_2$ bildet [41]. Die Änderungen in der Cer-Umgebung führen hier dazu, dass das $CeIr_2Ge_2$ zu den wenigen unmagnetischen Kondo-Gittern gehört, dessen Kohärenztemperatur mit etwa 100 K sehr groß ist [84]. In der 122-Legierung beträgt der Abstand zwischen den Cer- und den Iridium-Atomen 3.299 Å, in der 235-Verbindung beträgt der mittlere Abstand 3.35 Å, was einem chemischen Druck von etwa 3 GPa entspräche (bei $K=200$ GPa).

Neuere Widerstandsmessungen unter Druck von Yuan et al. bestätigen die geringe Druckempfindlichkeit von $Ce_2Ir_3Ge_5$ bis zu Drücken von 1 GPa. Danach fällt die Néeltemperatur mit zunehmendem Druck schneller (von 7.5 K bis 3.9 K zwischen 2.0 und 2.3 GPa). Oberhalb von 2.3 GPa nimmt die Steigung wieder ab (0.8 K/GPa). Der höchste erreichte Druck lag bei 3.4 GPa. In dem starken Abfall sehen die Autoren einen Hinweis auf eine Strukturumwandlung [82].

Diese andere Gitterstruktur bildet auch $CePt_2Ge_2$. Bei diesem Antiferromagneten mit einer Ordnungstemperatur von 2.2 K liegt ein Abstand zu den nächsten Metallatomen von 3.335 Å vor. In der 235-Verbindung beträgt der mittlere Abstand 3.39 Å, so dass sich hier die Ordnungstemperatur mit zunehmendem Abstand erhöht. Die 122-Verbindung müsste demnach im Doniach-Diagramm rechts vom Maximum eingeordnet werden. Die

beiden Verbindungen trennt allerdings ein chemischer Druck von etwa 3.3 GPa ($K = 200$ GPa). Daher wäre es auch denkbar, dass die Legierungen gar nicht auf der gleichen Seite einzusortieren sind, sondern dass die 235-Verbindung noch links vom Maximum liegt.

Die Rhodium-Verbindung, die zum 122-System gehört, hat eine (antiferromagnetische) Ordnungstemperatur von 15 K. Die Übergangsmetallatome und das Cer liegen hier 3.34 Å auseinander. Der gleiche (mittlere) Abstand findet sich auch in $Ce_2Rh_3Ge_5$ jedoch bei einer Ordnungstemperatur von nur 4.9 K. Dies könnte wieder ein Hinweis auf den Einfluss der Anisotropie sein.

In $CeNi_2Ge_2$ lassen sich keine Anzeichen für eine magnetische Ordnung finden. Der Abstand zwischen den Cer- und den Nickelatomen beträgt 3.221 Å, was rund 1.8% kürzer als in der zugehörigen 235-Legierung ist und somit einem chemischen Druck von 3.7 GPa bei einem angenommen Kompressionsmodul von 200 GPa entspricht. Da in $Ce_2Ni_3Ge_5$ die Néel- und die Kondo-Temperatur etwa gleich groß sind, diese Verbindung also etwa im Maximum des Doniach-Diagramms einzuordnen wäre, könnte der berechnete Druck für eine Verschiebung in den unmagnetischen Bereich ausreichen.

Die obigen Ergebnisse legen nahe, dass der Abstand zwischen Cer-Atomen und Übergangsmetallen in diesem System ein zu $|N(\epsilon_F)J|$ äquivalenter Parameter sein könnte, der es erlaubt, die einzelnen Legierungen in ein gemeinsames Phasendiagramm einzuordnen. Wie im vorherigen Kapitel gezeigt, sind bei den Germaniden die Verhältnisse der Gitterkonstanten sehr ähnlich. Daher kann in diesem speziellen Fall auch das Volumen als Parameter eingesetzt werden.

Diese Einordnung ist in dem nachfolgenden Diagramm dargestellt (Abbildung 5.9). Dabei ist das Volumen auf das von $Ce_2Ir_3Ge_5$ normiert, da aus den Druck-Experimenten bekannt ist, dass es im Maximum liegen sollte. Außerdem ist die Auftragung so gewählt, dass das abnehmende Volumen dem Ansteigen von $|N(\epsilon_F)J|$ entspricht, wie es bei der Ausrichtung der Abszisse im Doniach-Diagramm der Fall ist. Zum Vergleich sind auch die Ergebnisse der Druckexperimente eingetragen. Dabei wurde zur Abschätzung ein Kompressionsmodul von 200 GPa angenommen, um den angelegten Druck nach dem Hookschen Gesetz in eine Volumenänderung umzurechnen.

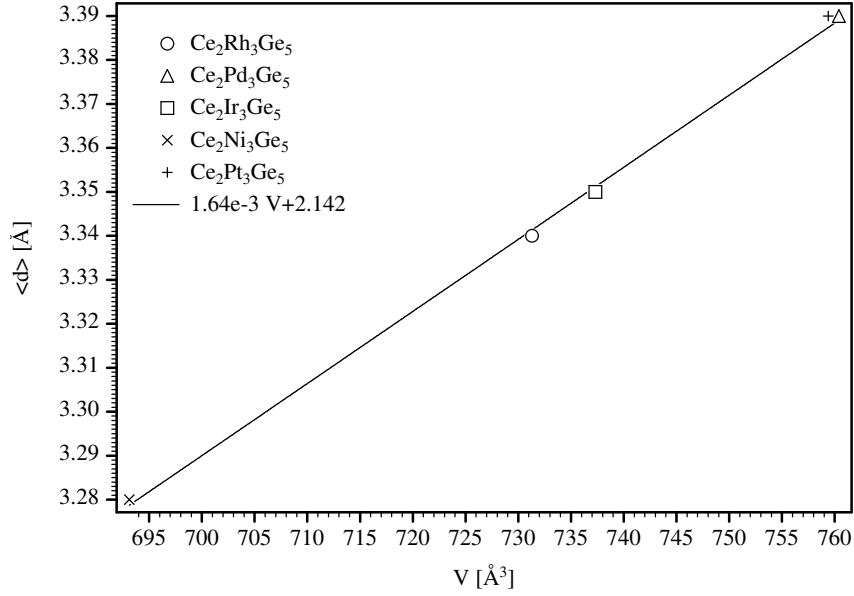


Abbildung 5.8: Zusammenhang vom mittleren Abstand zwischen Cer-Atomen und Übergangsmetallen und dem Volumen in 235-Germaniden

Es fällt auf, dass die Lage der einzelnen Legierungen recht gut mit den gefundenen Druckabhängigkeiten übereinstimmt. Der Anstieg der Ordnungstemperatur von $Ce_2Pd_3Ge_5$ zu $Ce_2Pt_3Ge_5$ wird im Druckexperiment ebenso nachvollzogen, wie der steile Abfall von $Ce_2Ir_3Ge_5$ zu $Ce_2Rh_3Ge_5$. Damit passt auch die Beobachtung, dass $Ce_2Ir_3Ge_5$ im Maximum liegen sollte, ins Gesamtbild.

Die von Yuan et al. aufgestellte Vermutung, dass in $Ce_2Ir_3Ge_5$ eine Strukturumwandlung für die große Steigung bei Drücken zwischen 2 und 2.3 GPa verantwortlich sein könnte, müsste allerdings abgewandelt werden [82]. Da ja der steile Bereich noch ins Doniach-Diagramm passt, könnte der bei noch höheren Drücken gefundene Übergang in den flacheren Verlauf zu einer Strukturumwandlung gehören. Extrapoliert man den steilen Verlauf, läge der kritische Druck (wenn eine solche -bisher hypothetische- Strukturänderung nicht aufträte) bei etwa 2.8 GPa. Dieser ließe sich gut mit dem Vergleich zur 122-Verbindung vereinbaren, welche bei einem chemischen Druck von 3 GPa bereits im unmagnetischen Bereich liegt. Diese Abschätzung erklärt auch den relativen Abstand von $Ce_2Ni_3Ge_5$ zur entsprechenden 122-Legierung. Die Legierung $Ce_2Ni_3Ge_5$ selbst wurde nicht mit in das obige

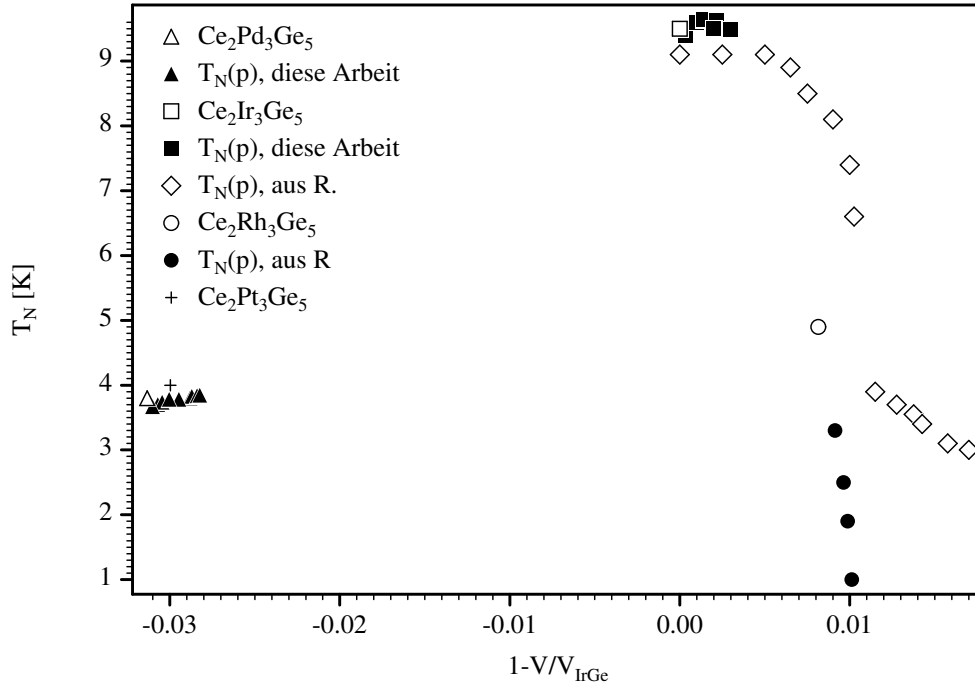


Abbildung 5.9: Volumenabhängigkeit der Ordnungstemperatur in 235-Germaniden nach Ergebnissen von [46]- [58], [122] sowie dieser Arbeit

Phasendiagramm aufgenommen, da sie mit einer Ordnungstemperatur von 4.2 K und einem normierten Volumen relativ zu dem der Iridiumverbindung von $1 - V_{NiGe}/V_{IrGe} = 0.06$ weit außerhalb des dargestellten Bereichs liegt.

Die abweichende Lage dieser 235-Verbindung kann mit den Beobachtungen von Sereni et al. in Zusammenhang stehen. Die drei Übergangsmetalle Nickel, Rhodium und Iridium stammen aus der Gruppe VIIIb des Periodensystems und sind somit als (annähernd) isoelektronisch anzusehen. Nach Sereni wäre demnach ein vorwiegend durch die Volumenänderung hervorgerufener Effekt zu erwarten. Rein qualitativ stimmt die Reihenfolge der Legierungen auch. Das Nickel-Atom hat den kleinsten Radius, gefolgt von Rhodium und Iridium. Entsprechend der Lage rechts vom Maximum hat die Nickel-Legierung die niedrigste Ordnungstemperatur und $Ce_2Ir_3Ge_5$ die höchste. Der quantitative Vergleich insbesondere mit den Druck-Experimenten offenbart aber, dass -sofern die obigen Annahmen zutreffen- der Effekt, der auf die Änderung der Elektronenkonfiguration auf dem Platz der Übergangsmetalle zurückzuführen ist, einen Einfluss hat. Dieses Ergebnis würde Serenis Erkenntnis

unterstreichen, dass es experimentell unmöglich ist, den Volumeneffekt von der Änderung der Elektronenverteilung zu trennen.

Nachdem die Germanide der 235-Verbindungen sich in Abhängigkeit vom Volumen recht gut in das Doniach-Diagramm einordnen lassen und auch einige 122-Verbindungen quantitativ mit einbezogen werden können, wenn nur der Abstand vom Cer zu den Übergangsmetallen entsprechend berücksichtigt wird, soll dieses Vorgehen auf die Silicide erweitert werden (Abbildung 5.10).

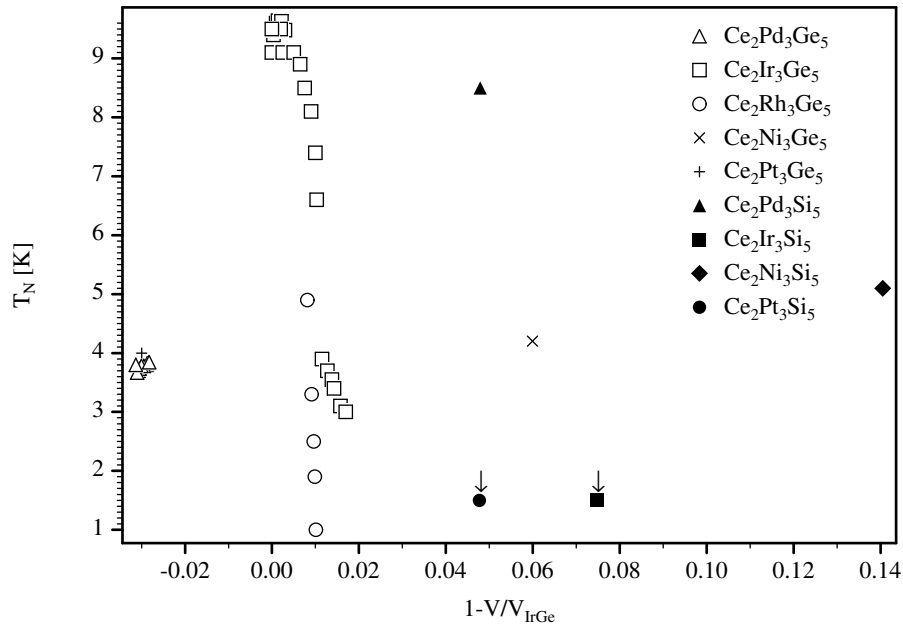


Abbildung 5.10: Volumenabhängigkeit der Ordnungstemperatur in 235-Germaniden und -Siliciden nach Ergebnissen von [46]- [60], [122], [51]-[53] sowie dieser Arbeit

Dabei zeigt sich, dass sich die Verbindungen $\text{Ce}_2\text{Ir}_3\text{Si}_5$ und $\text{Ce}_2\text{Pt}_3\text{Si}_5$, die oberhalb von 1.5 K keinen Ordnungsübergang aufweisen, in die vorgegebene Anordnung einfügen, sofern sie tatsächlich unmagnetisch sind.

Die Lage von $\text{Ce}_2\text{Pd}_3\text{Si}_5$ erscheint im Vergleich zur Germaniumverbindung qualitativ richtig, die quantitative Abweichung lässt aber auf deutliche Veränderungen in der Hybridisierung schließen. Für das Nickel-Silicid ergäbe sich gegenüber der entsprechenden Germanium-Verbindung nur dann eine passende Lage, wenn die Ordnungstemperatur von

$Ce_2Ni_3Ge_5$ unter Druck zunähme. Beide Legierungen würden dann ein eigenständiges Phasendiagramm bilden.

Auffällig ist außerdem, dass die Silicide für sich auch keine einem Doniach-Diagramm ähnliche Anordnung zeigen. Ein Grund dafür könnte in der größeren Variation der Verhältnisse der Gitterkonstanten liegen.

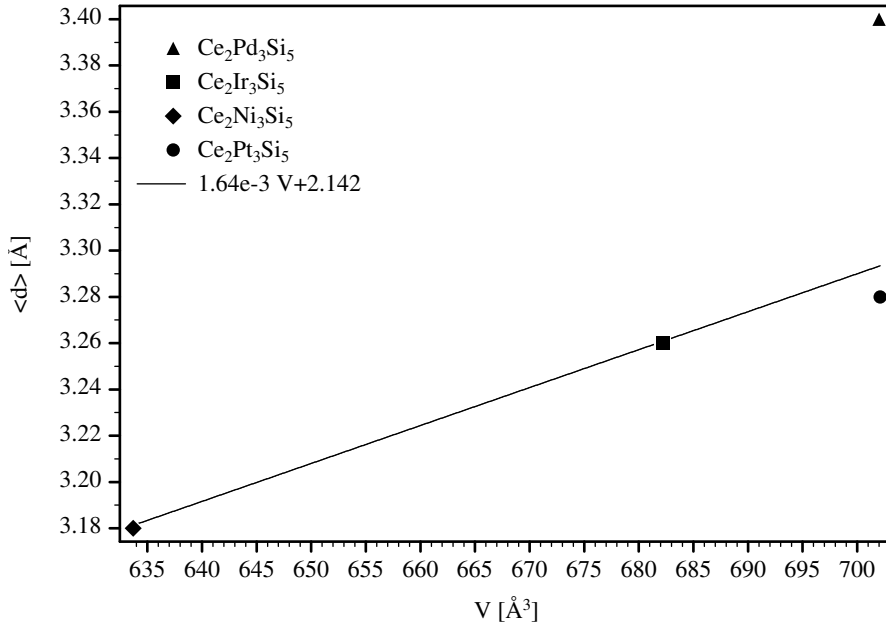


Abbildung 5.11: Zusammenhang zwischen dem Volumen der Elementarzelle und dem mittleren Abstand von Übergangsmetall- und Cer-Atomen in 235-Siliciden

Wie die Auftragung zeigt, stehen der Abstand zwischen den Übergangsmetall- und den Cer-Atomen im Gegensatz zu den Germaniden in keinem linearen Zusammenhang. Damit sind auch die Umgebungen der Cer-Atome in den einzelnen Legierungen wegen der verschiedenen Abstände zu den nächsten Nachbarn schlechter miteinander vergleichbar. Anisotropie-Effekte führen bei den 235-Siliciden also dazu, dass sich die wesentliche Variation des Parameters $|N(\epsilon_F)J|$ nicht auf eine einfache Größe wie das Volumen oder den mittleren Abstand zu den nächsten Nachbarn zurückführen lässt.

Dass die Einflüsse von hydrostatischem Druck und Austausch der Übergangsmetalle auf die Hybridisierung der Cer-Atome mit den Leitungsband-Elektronen noch komplexer sein können, machen die Druck-Experimente von Uemo et al. an $Ce_2Rh_3Ge_5$ [49] deutlich.

Ihre Ergebnisse belegen zum einen, dass die Ordnungstemperatur dieser Substanz bei einem kritischen Druck von 0.45 GPa den Nullpunkt erreicht. Es zeigt sich aber auch, dass die Tieftemperatureigenschaften schon in der Nähe des Nullpunktes vom Fermi-Liquid-Verhalten abweichen. Der genaueren Analyse dieses quantenkritischen Bereichs -allerdings am Beispiel eines anderen Legierungssystems- ist der kommende Teil dieser Arbeit gewidmet.

6 Der quantenkritische Bereich

Wie schon die im vorangegangenen Kapitel vorgestellten Untersuchungen an $Ce_2Rh_3Ge_5$ gezeigt haben, stellt der Übergang vom magnetischen zum unmagnetischen Zustand im Doniach-Diagramm einen Bereich mit besonderen physikalischen Eigenschaften dar. Legierungen, die aufgrund ihrer Zusammensetzung oder durch Einwirken von äußerem Druck eine (fast) verschwindende Ordnungstemperatur aufweisen, zeigen häufig ein Verhalten, dass von dem der Fermi-Flüssigkeiten abweicht, weshalb diese Substanzen auch als Non-Fermi-Liquid (NFL) bezeichnet werden. So verläuft die reduzierte spezifische Wärme meist logarithmisch $\gamma \sim -\ln(T)$, der Widerstand zeigt häufig eine lineare Temperaturabhängigkeit und in der Suszeptibilität findet man $\chi \sim (1 - \sqrt{T})$. Allerdings ist das Verhalten der NFL nicht so universell, wie das der Fermi-Liquids. Als Erklärungsversuche für die Entstehung von NFL-Verhalten werden verschiedene Ansätze ins Feld geführt.

6.1 Der Mehrkanal-Kondo-Effekt

Bei der Standard-Beschreibung des Kondo-Effektes stammten die gestreuten Elektronen aus einem gemeinsamen Leitungsband. Die lokale Fermi-Flüssigkeit entsteht, wenn das magnetische Moment der Störstelle gerade vollständig durch den Spin der Streupartner abgeschirmt wird.

Gibt es nun mehr als einen Kanal, der Elektronen zur Störstelle leitet, so kann die Abschirmung überkompensiert werden [85]. Die Streuwolke trägt dann ihrerseits ein magnetisches Moment, welches ebenfalls an die Leitungsbandkanäle koppelt. Dieser Effekt kann sich wiederholen, bis die Kondo-Wolke divergiert. Für ein solches Szenario wird ein logarithmisch divergierendes Verhalten der reduzierten spezifischen Wärme und der Suszeptibilität vor-

hergesagt. Verschiedene Streukanäle liegen z.B. vor, wenn in einem Material unterschiedliche, nicht hybridisierte Leitungsbänder vorkommen.

Für diesen magnetischen Mehrkanal-Kondo-Effekt gibt es noch kein eindeutiges Beispiel. In Uran-Verbindungen könnte jedoch ein ähnlicher Effekt beobachtet worden sein [86]. Das Uran-Atom hat kein magnetisches sondern ein Quadrupol-Moment. Dieses könnte von einem Leitungsbandelektron so abgeschirmt werden, dass sich eine sphärische Ladungsverteilung ergibt. Dieses Elektron bringt aber seinen Spin mit, welcher nun von einem zweiten Elektron kompensiert werden müsste. Diese Wolke stellt somit wegen ihrer Ladungsverteilung ein neues Streuzentrum dar. Auch hier ergibt sich aufgrund der ständigen Wiederholung eine divergierende Elektronenwolke, die ein NFL-Verhalten hervorrufen könnte.

6.2 Der Quantenphasenübergang

Am häufigsten wird bei Cer-Verbindungen das Vorliegen eines Quantenphasenübergangs als Ursache für NFL-Verhalten in Betracht gezogen. Im Gegensatz zu konventionellen Phasenübergängen, die bei endlichen Temperaturen vorkommen und durch thermische Fluktuationen getrieben werden, tritt ein Quantenphasenübergang am absoluten Temperaturnullpunkt auf [87]. Hierbei wird zwar auch ein äußerer Kontrollparameter wie Druck, Magnetfeld oder chemische Zusammensetzung variiert. Auslöser für das Zusammenbrechen einer makroskopischen Ordnung sind in diesem Fall aber zunehmende Quantenfluktuationen, wie sie die Heisenbergsche Unschärferelation beschreibt. Während die relevante Energieskala bei thermischen Fluktuationen durch $k_B T$ bestimmt ist, liegen die Energien der quantenmechanischen Fluktuationen bei $\hbar\omega_c = h/\tau_c$, wobei τ_c für die mittlere Zeitdauer für den Zerfall der Fluktuationen, also die Korrelationszeit, steht.

Die universelle Beschreibung dieser Phasenübergänge geschieht analog zu denen konventioneller Art. D.h. das System wird durch einen Ordnungsparameter charakterisiert, dessen thermodynamischer Mittelwert in nur einer der beiden Phasen verschwindet [88]. Bei Annäherung an den Phasenübergang nimmt die Längenskala der Fluktuationen um diesen Mittelwert herum (der je nach Seite Null oder endlich ist) zu, diese Korrelati-

onslänge divergiert wie $\xi \sim t^{-\nu}$. Hierbei ist ν der sogenannte kritische Exponent und t eine dimensionslose Größe, die den Abstand vom Phasenübergang misst. So ist z.B. bei einer Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters eines magnetischen Phasenübergangs $t = |T - T_{Ord}| / T_{Ord}$. Ebenso wie die Korrelationslänge ist auch die Korrelationszeit direkt am Phasenübergang unendlich. Sie divergiert nach dem Potenzgesetz $\tau_c \sim t^{-\nu_z} \sim \xi^z$, wobei z als dynamischer kritischer Exponent bezeichnet wird.

Bei endlichen Temperaturen gilt in der Nähe des Phasenübergangs also $\hbar\omega_c < k_B T$, so dass ab einem bestimmten (temperaturabhängigen) Punkt das kritische Verhalten eben von den thermischen Fluktuationen bestimmt wird. Deshalb sind alle messbaren Phasenübergänge klassischer Natur. Dennoch beeinflusst die Existenz eines Quantenphasenübergangs am Temperaturnullpunkt das Verhalten des Systems bei endlichen Temperaturen erheblich, weil die thermischen Fluktuationen innerhalb dieses quantenkritischen Bereichs thermische Anregungen des quantenkritischen Grundzustands darstellen. Dies soll anhand des Phasendiagramms, wie es für NFLs vorgeschlagen wird, erläutert werden (Abbildung 6.1). Der Kontrollparameter r steht dabei für die Stärke des Drucks, die chemische Zusammen-

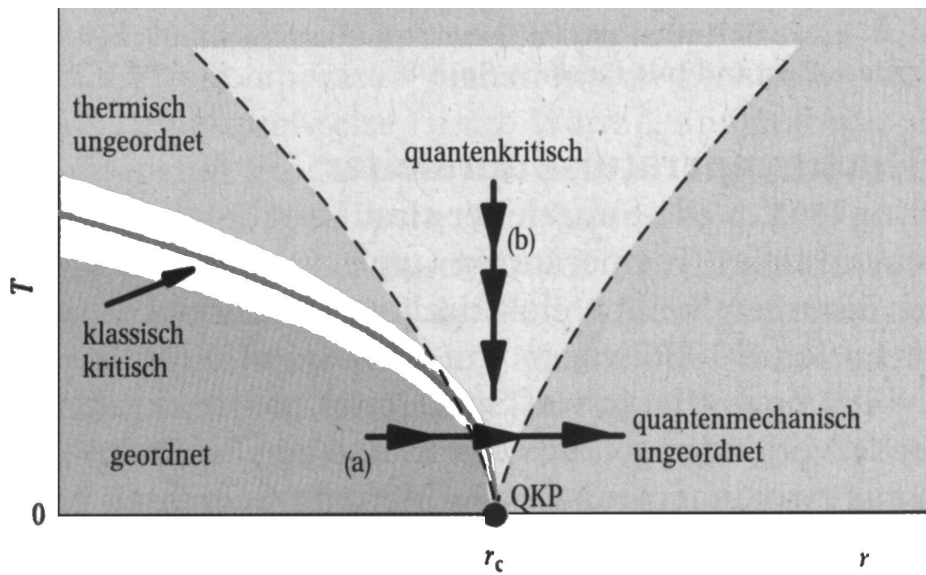


Abbildung 6.1: Phasendiagramm mit quantenkritischem Punkt QKP nach [87]

setzung oder das Magnetfeld.

Es gibt nun grundsätzlich zwei Wege, den quantenkritischen Bereich experimentell zu un-

tersuchen. Entweder man variiert den Kontrollparameter bei festgehaltener Temperatur (Weg a), oder man bestimmt die Temperaturabhängigkeit bei einem bestimmten Kontrollparameter (Weg b).

Bei der Variante a sind zwei Möglichkeiten zu unterscheiden. Startet man bei höheren Temperaturen, so durchläuft man zunächst den geordneten Zustand bis die ordnenden Kräfte so klein werden, dass die thermischen Fluktuationen einen klassischen Phasenübergang bewirken. Auf beiden Seiten der Phasengrenze liegt der kritische Bereich, in dem das Verhalten des Systems noch universell beschreibbar ist. Danach gelangt man in das thermisch ungeordnete Gebiet von dem ein kontinuierlicher Übergang (Crossover) um $k_B T \sim \hbar \omega_c \sim |r - r_c|^{\nu z}$ in den quantenkritischen Bereich führt. Wegen der Divergenz der Korrelationszeit wird der quantenkritische Bereich mit abnehmender Temperatur immer schmaler. Ebenso sinkt aber auch die Ordnungstemperatur bei Annäherung an den quantenkritischen Punkt, so dass sich bei genügend tiefen Temperaturen der klassisch kritische Bereich mit dem quantenkritischen Bereich überlagern kann. In diesem Fall beobachtet man erst ein Crossover zum quantenkritischen Verhalten und dann einen klassischen Phasenübergang.

Ein Experiment längs des mit b bezeichneten Weges durchläuft von Anfang an das quantenkritische Gebiet und ist so geeignet, das Skalenverhalten um den quantenkritischen Punkt zu bestimmen. Je nach dem, wie genau der eingestellte Kontrollparameter den kritischen Wert trifft, kann aber bei tiefen Temperaturen entweder wieder ein Phasenübergang auftreten, und das System wechselt in ein klassisch geordnetes, oder -bei zu einem zu großen Wert des Kontrollparameters- tritt der Crossover in den ungeordneten Bereich auf.

NFL-Verhalten an einem quantenkritischen Punkt ist in den 70er Jahren bereits von Hertz untersucht worden, der itinerante Ferromagneten unter Anwendung der Renormierungstheorie von Wilson theoretisch betrachtet hat [89], [90]. Millis hat diesen Ansatz aufgegriffen und im klassischen Bereich korrigiert [91]. Seine Berechnung der kritischen Exponenten ergibt für den antiferromagnetischen Fall $z = 2$ und beim ferromagnetischen $z = 3$. Der wesentliche Parameter dieser Spin-Fluktuations-Theorie ist die effektive Dimension, die Summe aus dem dynamischen kritischen Exponenten und der räumlichen Dimension. Aus dieser Theorie lassen sich für dreidimensionale Systeme Aussagen über das Verhalten des

Widerstandes, der spezifischen Wärme und der Druckabhängigkeit der Ordnungstemperatur bei Annäherung an den quantenkritischen Punkt ableiten [92]:

	3d-Antiferromagnet	2d-Antiferromagnet	3d-Ferromagnet	2d-Ferromagnet
C/T	$\gamma - a\sqrt{T}$	$c \ln(T_0/T)$	$c \ln(T_0/T)$	$T^{-1/3}$
$\Delta\rho$	$T^{3/2}$	T	T	
T_O	$(p_c - p)^{2/3}$	$p_c - p$	$(p_c - p)^{3/4}$	$p_c - p$

Mit diesen Ausdrücken wird das Verhalten von auf d-Metallen basierenden Legierungen erfolgreich beschrieben. Moriya und Takimoto konnten zeigen, dass bei Schwere-Fermionen-Systemen die dynamische Suszeptibilität die gleiche Form wie im Fall der d-Metalle annimmt [93]. Damit sollte sich auch das NFL-Verhalten mit der Spin-Fluktuations-Theorie beschreiben lassen. Für die reduzierte spezifische Wärme in der Nähe des quantenkritischen Punktes ergeben ihre numerischen Berechnungen bei sehr tiefen Temperaturen $\gamma \propto \sqrt{T}$ und bei etwas höheren Werten einen logarithmischen Verlauf. Der elektrische Widerstand im kritischen Bereich steigt bei sehr tiefen Temperaturen zunächst mit $R \propto T^{2/3}$ und geht dann in ein annähernd linearen Verlauf über.

Die experimentellen Ergebnisse stimmen jedoch oft nicht mit den theoretischen Vorhersagen überein, insbesondere weichen einzelne Messgrößen vom vorhergesagten Verlauf ab, so dass die Entstehung dieses quantenkritischen Bereichs nach wie vor ungeklärt ist [94], [95]. Eine Ursache könnte darin liegen, dass die effektive Dimension eingeschränkt ist, wenn aufgrund von Frustration die Ausbildung der magnetischen Ordnung in einer Raumrichtung unterdrückt ist und daher nur quasi-zweidimensionale Spin-Fluktuationen einen Einfluss haben.

6.3 Strukturell ungeordnete Systeme

Viele Substanzen, bei denen ein Abweichen vom Fermi-Liquid-Verhalten festgestellt wurde, sind durch Legierungsexperimente entstanden. Da die teilweise Substitution von Atomen

unterschiedlicher Elektronenkonfiguration zu einer lokalen Unordnung führt, liegt es nahe, diesen Aspekt in die Interpretation der experimentellen Befunde mit einzubeziehen [96]. Dies gilt zum Teil auch in stöchiometrisch reinen Legierungen, da die Besetzung der Gitterplätze trotzdem fluktuieren kann [97]. Wie verschiedene theoretische Untersuchungen zeigen, ist die Folge einer solchen gestörten Ordnung häufig eine räumlich variierende Kondo-Temperatur.

Dobrosavljević et al. haben dazu ein Modell mit verdünnten Momenten innerhalb eines ungeordneten Metalls betrachtet, in dem die Zustandsdichte lokale Schwankungen aufweist [98]. Sie finden eine Verteilung von Kondo-Temperaturen, die zu einem divergierenden Verhalten der reduzierten spezifischen Wärme sowie der Suszeptibilität bei Annäherung an $T = 0$ führt. Allerdings ist dieser Effekt nur bei einem starken Unordnungsgrad genügend deutlich ausgeprägt, dass er auch bei experimentell erreichbar hohen Temperaturen messbar ist. Ein System, bei dem diese Bedingungen erfüllt scheinen, stellt das $UCu_{5-x}Pd_x$ dar, bei dem Bernal et al. das NFL-Verhalten mit diesem Mechanismus erklären können [99].

Andere theoretische Berechnungen zeigen, dass eine Fluktuation der Hybridisierung zwischen den f-Elektronen und dem Leitungsband ebenfalls zu einem NFL-Verhalten führen kann, während Unterschiede in der lokalen f-Orbital-Energie keinen solchen Einfluss haben [100].

6.4 Bildung einer Griffiths-Phase

Einen weiteren Vorschlag, um die verschiedenen Materialien, die NFL-Verhalten zeigen, gemeinsam zu beschreiben, haben Neto et al. gemacht [101]. Danach führt die Konkurrenz der Kondo- und der RKKY-Wechselwirkung im Bereich der verschwindenden Ordnungstemperatur bei Vorliegen von Unordnung zur Ausbildung einer Art Griffiths-Phase. Im Rahmen dieser Erklärung erlaubt die inhomogene Umgebung die Koexistenz einer paramagnetischen Phase, in welcher die Kondo-Streuung bereits zur Ausbildung des Fermi-Liquids geführt hat, und einer granularen magnetischen Phase. Diese Cluster, in denen die RKKY- Wechselwirkung dominiert, bilden bei tiefen Temperaturen quasi gigantische

Spins, die durch die verbotenen Bereiche tunneln können. Die Autoren sagen für dieses Szenario unter anderem die folgenden thermodynamischen Eigenschaften voraus:

$$\gamma = C/T \propto [\chi(T)]_{av} \propto T^{-1+\lambda} \quad (6.1)$$

Hierbei soll $[\dots]_{av}$ die Mittelung über die Unordnung bedeuten. Der Parameter λ ist proportional zum Logarithmus der Spindichte, und für die Griffiths-Phase ist sein Wert kleiner als eins. Die bei verschiedenen Materialien gefundenen, negativen Potenzgesetze in $\gamma(T)$ lassen sich damit ebenso erklären, wie eine logarithmische Divergenz, die eben einem sehr kleinen λ entspricht. Zur Verifikation dieser Theorie eignen sich beispielsweise NMR-Messungen, da bei diesen die Frequenzabhängigkeit der Relaxationsrate bei verschiedenen Temperaturen durch λ mitbestimmt ist, oder μ SR-Messungen, die Rückschlüsse auf die lokale magnetische Ordnung erlauben [102].

6.5 Empirische Erkenntnisse

Um einer umfassenden Erklärung für das NFL-Verhalten von Cer-basierten Verbindungen näher zu kommen, hat Sereni eine systematische Analyse mehrerer verschiedener Legierungssysteme vorgenommen [103], [104], [105]. Dabei ergibt sich eine Einteilung in drei Gruppen.

Zur Gruppe 1 gehören Systeme, deren quantenkritischer Bereich sehr eng um den Nullpunkt der Ordnungstemperatur liegt. Anzeichen von magnetischer Ordnung können in der spezifischen Wärme noch ausgemacht werden, bis die Ordnungstemperatur auf wenigstens 10 Prozent des Ausgangswertes T_{N_0} bei $p = 0$ bzw. $x = 0$ abgesunken ist. Zu dieser Gruppe zählt Sereni die beiden antiferromagnetischen Substanzen $CeCu_{5-x}Au_x$ und Ce_7Ni_3 sowie das ferromagnetisch ordnende $CePd_{1-x}Ni_x$.

Diesen drei Systemen ist dabei gemeinsam, dass sich beim Dotieren ein Übergangsbereich eröffnet, der in der spezifischen Wärme des Elektronensystems zu beobachten ist. Während nach dem Phasenübergang bei tiefen Temperaturen der Verlauf von C_{el}/T zunächst einem der Molekularfeld-Näherung entsprechenden abfallenden Potenzgesetz folgt, verschmiert der Peak mit zunehmender Dotierung. Ab einer bestimmten Konzentration steigt der Wert

von C_{el}/T auch hinter dem Phasenübergang weiter an, was sich ebenfalls in der Krümmung des Entropieverlaufes niederschlägt. Dies lässt darauf schließen, dass sich kein kollektiver Spinwellen-Zustand ausbildet, sondern das magnetische Spektrum immer stärker durch eine Zunahme niederenergetischer Anregungen geprägt wird, je weiter die Ordnungstemperatur absinkt.

In der zweiten Gruppe finden sich Substanzen, bei denen mit zunehmender Dotierung oder Druck die Ordnungstemperatur erst nach und nach abnimmt, dann aber plötzlich verschwindet. Dieser diskontinuierliche Verlauf tritt bereits auf, wenn die Ordnungstemperatur erst um maximal 40 Prozent abgesunken ist. Bei diesen Substanzen schließt sich nach dem Zusammenbrechen der langreichweitigen Ordnung ein ausgedehntes Gebiet an, welches vermutlich aufgrund von Unordnung oder Frustration keinen magnetischen Phasenübergang mehr aufweist. Durch weiteres Dotieren oder Ausüben von Druck erreicht man einen Übergang entweder zum schweren Fermion oder zum zwischenvalenten Verhalten. Zu dieser Gruppe gehören auch die Materialien $CeRh_2Si_2$, $CeCu_2Ge_2$ und $CePd_2Si_2$, welche unter Druckeinwirkung nach dem Verschwinden der Néeltemperatur einen supraleitenden Phasenübergang aufweisen, bei dem die Cooper-Paare offenbar von den schweren Fermionen gebildet werden [18].

Die in der dritten Gruppe einsortierten Substanzen weisen zwei leicht unterschiedliche Varianten auf. Die einen Vertreter zeichnen sich dadurch aus, dass ihre Ordnungstemperatur in einem weiten Bereich zunehmenden Drucks oder Dotierung annähernd konstant verläuft, bevor die langreichweitige magnetische Ordnung verschwindet. Zu ihnen gehören die Substanzen $Ce(Pd, Ni)_2Al_3$, $CeCu_{2+x}(Si_{0.9}Ge_{0.1})_{2-x}$ sowie $CeCu_2(Si_{0.9}Ge_{0.1})_2$ und $Ce-RhIn_5$.

Bei den zur anderen Variante gehörenden Materialien, $Ce(Rh, Ru)_3B_2$ und $Ce(Rh, Ru)_2Si_2$, nimmt die Ordnungstemperatur erst ab, bis eine Änderung im magnetischen Verhalten auftritt. Dann schließt sich wieder ein Bereich an, in dem die Ordnungstemperatur konstant bleibt, bis die langreichweitigen magnetischen Korrelationen unterdrückt werden.

Nach der Analyse der verschiedenen Gruppen schlägt Sereni drei verschiedene Wege vor, die zum Verlust der langreichweitigen Ordnung führen können. Bei den Substanzen der ersten Gruppe sieht er das von Doniach beschriebene Szenario zu Grunde liegen, wonach

das Verschwinden der magnetischen Ordnung auf die Abschirmung der Momente zurückzuführen ist. Bei den Vertretern der zweiten Gruppe dagegen kollabiert der Ordnungsparameter z.B. aufgrund von Unordnung, wobei dieser Zusammenbruch nicht zwangsläufig mit einer vorhergehenden Reduktion des lokalisierten Momentes verbunden sein muss. Das Verschwinden der langreichweitigen Wechselwirkung bei den Materialien der dritten Gruppe führt Sereni auf eine Mischung der beiden erstgenannten Ursachen zurück. Danach ist im vorderen Bereich der Ordnungsparameter noch nicht vollständig unterdrückt, sodass die magnetische Ordnung erst mit der anschließenden Abschirmung des lokalisierten Momentes zusammenbricht.

7 Materialeigenschaften von $CeCoGe_{2.1}Si_{0.9}$ und isostruktureller Verbindungen

7.1 Das Legierungssystem $CeCoGe_{3-x}Si_x$ und verwandte Systeme

Das System $CeCoGe_{3-x}Si_x$ kristallisiert in der $BaNiSn_3$ -Struktur [106]. Es lässt sich ohne Mischungslücke von $CeCoGe_3$ bis $CeCoSi_3$ durchstimmen [107]. Die Basis dieses tetragonal raumzentrierten Gitters sieht bei der Ausgangslegierung $CeCoGe_3$ wie folgt aus: Setzt man das Co-Atom in den Ursprung, dann befindet sich das Ce-Atom auf (0,0,0.3344), ein Ge-Atom auf (0,0,0.7707) und das andere Ge-Atom auf (0,0.5,0.0985). Die Länge der a-Achse beträgt 4.3192 Å, die der c-Achse 9.8298 Å.

Durch Vergrößern der Siliziumkonzentration x an Stelle von Germanium nehmen beide Gitterkonstanten kontinuierlich ab, wobei sich die a-Achse aber im Verhältnis stärker verkürzt.

Neben dem hier untersuchten Legierungssystem sind noch weitere Cer-Verbindungen mit der gleichen Gitterstruktur bekannt [108]. Im Vergleich mit diesen weist die Einheitszelle von $CeCoSi_3$ bzw. $-Ge_3$ jeweils das kleinste Volumen bei den Silizium- bzw. Germaniumverbindungen auf.

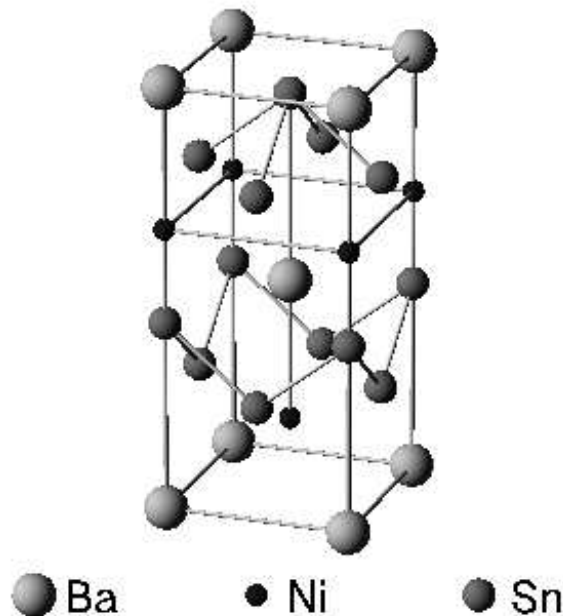


Abbildung 7.1: Kristallstruktur von $BaNiSn_3$

7.1.1 Der Magnetismus von $CeCoGe_3$, $CeCoSi_3$ und Zwischenlegierungen

Die magnetischen Eigenschaften der beiden Ausgangslegierungen sind sehr unterschiedlich. Die Germaniumlegierung zeigt zwei Umwandlungstemperaturen, die sich in der spezifischen Wärme einmal bei 21.2 K als relativ scharfer Peak und einmal bei 18.5 K als breite Schulter manifestieren [106].

Außerdem existiert eine sehr kleine Anomalie bei 2.8 K, die aber einer möglichen Ordnung innerhalb der Kobalt-Atome zugeschrieben wird, wie sie auch in $LaCoGe_3$ bei 5 K auftritt. Der Anteil der Entropie unter diesem Peak entspricht bei einem effektiven magnetischen Moment des Kobalts von $1.6 \mu_B$ etwa 0.019 % der Kobalt-Atome. Ähnliches wird auch in der entsprechenden Lanthanlegierung beobachtet. Somit wäre also nur ein sehr kleiner Anteil geordnet oder das effektive Moment wäre extrem reduziert, so dass sich kein nennenswerter Einfluss auf das Verhalten der schweren Fermionen ergeben sollte.

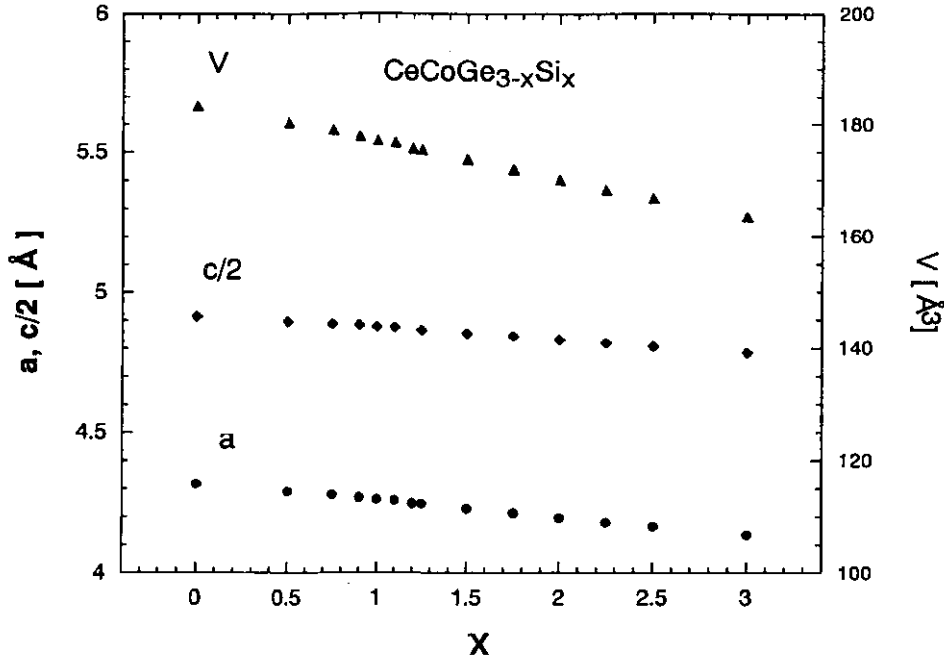


Abbildung 7.2: Abhängigkeit der Gitterkonstanten von $CeCoGe_{3-x}Si_x$ von der Konzentration x

Röntgenspektroskopische Untersuchungen der Elektronenstruktur von $CeCoSi_3$ weisen auf eine starke Hybridisierung der 2p-Zustände vom Silizium mit den 3d-Zuständen der Kobalt-Atome hin [109]. Diese könnte das Verschwinden der magnetischen Momente vom Kobalt erklären.

Neben Messungen der spezifischen Wärme ohne Magnetfeld haben Pecharsky et al. noch zahlreiche weitere Untersuchungen vorgenommen [106]. So wurde z.B. in Widerstandsmessungen der Phasenübergang bei etwa 20 K durch einen Knick in der Kurve verifiziert, bei 18.5 K und 2.8 K wurden jedoch keine Abweichungen vom normalen Verlauf mehr festgestellt. Das gezeigte Verhalten unterhalb von 20 K entspricht vielmehr einem quadratischen Verlauf $R(T) = R_0 + AT^2$ mit $A = 2.31 \text{ m}\Omega/\text{K}^2$ und $R_0 = 0.017 \text{ m}\Omega$, der sich gut mit der gefundenen magnetischen Ordnung vereinbaren lässt. Oberhalb von 20 K ist das Widerstandsverhalten das eines normalen Metalls. (In der Veröffentlichung ist der Restwiderstand mit $R_0 = -0.017 \text{ m}\Omega$ angegeben. Die graphisch dargestellten Daten lassen aber keinen Verlauf erkennen, der in der Extrapolation zu einem negativen Widerstand führen würde. Es handelt sich bei dem Minuszeichen also vermutlich um einen Druckfehler.)

DC-Suszeptibilitätsmessungen an orientierten Polykristallen offenbaren oberhalb von 100 K ein Curie-Weiß-Verhalten, wobei sich die aus dem Verlauf ermittelten effektiven magnetischen Momente nur wenig unterscheiden. Sie liegen bei 2.43 bzw. 2.48 μ_B . Die Curie-Weiß-Temperatur, Θ_W , bei einem Magnetfeld von 1 T senkrecht zur c-Achse beträgt aber -66.8 K, ist das Magnetfeld parallel zur c-Achse ausgerichtet, liegt Θ_W nur bei -30.4 K. Unterhalb von 60 K weicht die inverse Suszeptibilität bei senkrechter Feldrichtung deutlich nach unten von der theoretischen Geraden ab. Liegt ein Feld parallel zur c-Achse an, so tritt diese Abweichung erst sehr nahe am Phasenübergang auf.

Schließlich haben Pecharsky et al. auch zahlreiche Magnetisierungsmessungen vorgenommen. Neben dem Feld und der Temperatur wurden auch wieder die Feldrichtungen variiert. Diese Untersuchungen wurden noch durch Messungen der spezifischen Wärme im Feld sowie des Magnetowiderstandes ergänzt. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass in der a-b-Ebene schon der erste Phasenübergang zur antiferromagnetischen Ordnung führt. Längs der c-Achse sind die Verhältnisse jedoch komplizierter. Hierfür wurde das in Abbildung 7.3 dargestellte Phasendiagramm vorgeschlagen.

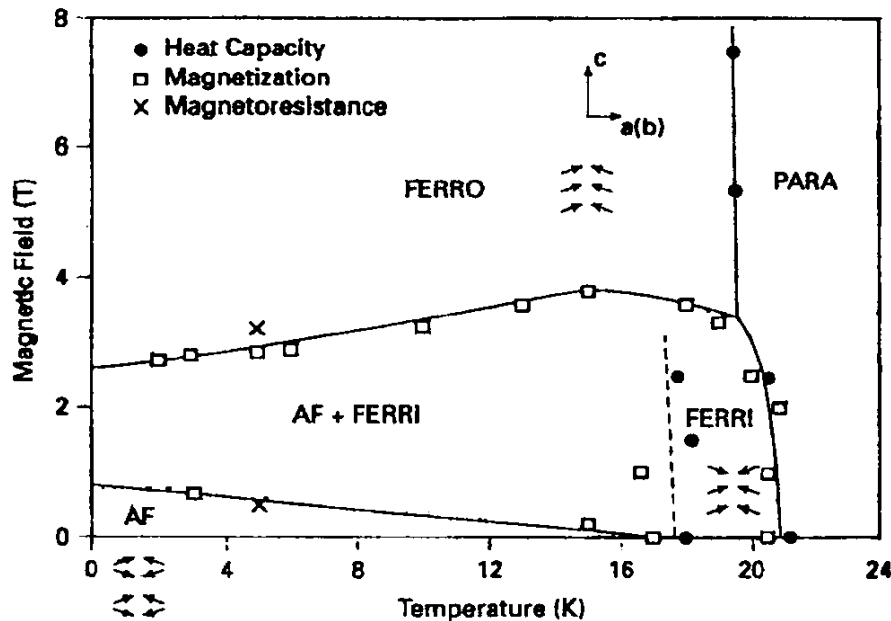


Abbildung 7.3: Phasendiagramm von $CeCoGe_3$ nach [106]

Dabei ist für die rein antiferromagnetische Phase unterhalb von 16 K nur gesichert, dass

keine ferromagnetischen Anteile in der Magnetisierung gefunden wurden. Es könnte sich also auch um einen Zustand handeln, in dem die Spins frustriert sind. Allerdings halten Pecharsky et al. das Vorliegen eines Spinglasses für wenig wahrscheinlich, da keine Anzeichen für eine chemische Unordnung in den Kristallen gefunden wurde. Außerdem zeigt die Verbindung UCu_2Ge_2 ein ähnliches Verhalten. Für diese Verbindung ist jedoch die Existenz einer kollinearen antiferromagnetischen Phase gesichert. Um sicher zu sein, dass bei $CeCoGe_3$ ebenfalls ein kollinearer Antiferromagnetismus vorliegt, müssten wenigstens Neutronenstreuexperimente durchgeführt werden. Das vorgeschlagene Phasendiagramm wird aber durch Messungen des Magnetowiderstandes von Bud'ko et al. unterstützt [110].

Eom et al. haben die Substanz ebenfalls hergestellt und die spezifische Wärme, den Widerstand, die Suszeptibilität sowie die Magnetisierung in kleinen Magnetfeldern von Polykristallen bestimmt. Sie schließen jedoch aus ihren Ergebnissen, dass der erste Phasenübergang zum Antiferromagnetismus führen müsste, der dann bei sinkender Temperatur in einen ferrimagnetischen Zustand übergeht.

Für $CeCoSi_3$ stimmen ihre Erkenntnisse aber gut mit denen von Rupp et al. überein [111]. Bei dieser Legierung handelt es sich um eine unmagnetische Substanz aus dem zwischenvalenten Bereich. Einen supraleitenden Phasenübergang zwischen 0.7 und 1.2 K; wie ihn Iwamoto et al. mittels NMR-Messungen festgestellt haben, wurde von Eom et al. nicht gefunden [112].

Außerdem haben Eom et al. durch sukzessive Substitution von Germanium durch Silizium den Übergang von $CeCoGe_3$ über $CeCoGe_{3-x}Si_x$ zu $CeCoSi_3$ untersucht. Dabei zeigt sich, dass die beiden Ordnungstemperaturen zunächst absinken ($T_m = 12.4$ K und 8 K bei $x = 0.5$), dann nur noch ein Ordnungsübergang ($T_m = 5.5$ K bei $x = 0.75$) auftritt, dessen Temperatur weiter mit zunehmender Siliziumkonzentration sinkt, bis schließlich gar keine langreichweitige magnetische Wechselwirkung mehr festgestellt werden kann (bei $x = 1.0$). Auch die sich noch in der reduzierten spezifischen Wärme als breiter Peak manifestierende kurzreichweitige Wechselwirkung wird immer weiter unterdrückt und zu tiefen Temperaturen verschoben. Bei $x = 1.5$ sind keinerlei Anzeichen für eine magnetische Ordnung mehr zu erkennen. Dafür zeigen sich in den DC-Suszeptibilitätsmessungen Merkmale für ein zwischenvalentes Verhalten. Die Peak-Temperatur, die ein Maß für die

Valenz-Fluktuations-Temperatur bildet, wächst für $x = 2.0$ von 110 K bis auf 230 K für $x = 3.0$.

7.1.2 Das Verhalten anderer isostruktureller Legierungen

Eine sehr umfassende Aufstellung über die unterschiedlichen Cer-Verbindungen in $BaNiSn_3$ -Struktur findet sich in [108]. Dabei haben die Autoren selbst verschiedene Messungen an $CeRhSi_3$, $CeIrSi_3$ sowie den entsprechenden Germaniumlegierungen vorgenommen. Sie sind dabei zu folgenden Ergebnissen gekommen:

$CeRhGe_3$ und $CeIrGe_3$

$CeRhGe_3$ und $CeIrGe_3$ zeigen beide drei Anomalien in der spezifischen Wärme, nämlich bei 14.6, 10 und 0.55 bzw. 8.7, 4.7 und 0.7 K. Dabei erreicht die Entropie von $CeRhGe_3$ praktisch mit der letzten Phasenumwandlung den Wert von $R \ln 2$, die von $CeIrGe_3$ liegt bei 8.7 K schon bei ca. 85 % und erreicht den vollen Wert bei ca. 19 K. Dies lässt darauf schließen, dass der Kondo-Effekt bei beiden Legierungen nur sehr schwach ausgeprägt ist. Dies wird durch die Ergebnisse der DC-Suszeptibilitätsmessungen unterstützt. Danach liegt oberhalb von 100 K ein Curie-Weiß-Verhalten mit einem effektiven Moment von $2.53 \mu_B$ und einer Weißschen Temperatur von -28 K für $CeRhGe_3$ bzw. $2.39 \mu_B$ und -21 K für $CeIrGe_3$ vor. In beiden Fällen ist also Θ_W vergleichsweise niedrig. Es sei noch erwähnt, dass die magnetische Phasenumwandlung von $CeIrGe_3$ in der Suszeptibilitätsmessung erst nach Differenzieren durch einen kleinen Knick sichtbar wird, obwohl sie in der reduzierten spezifischen Wärme eine scharfe und große Anomalie hervorruft. Die Autoren machen dafür die Stärke des angelegten Feldes verantwortlich.

Die Magnetisierungsmessungen liefern Hinweise darauf, dass der Übergang bei 8.7 K antiferromagnetischer, der bei 4.7 K dagegen schwach ferro- oder ferrimagnetischer Natur ist. Bei beiden Materialien ergibt sich außerdem bei tiefen Temperaturen eine geringe Magnetisierung, die in der Größenordnung von $0.2 \mu_B$ pro Ce-Atom liegt. Der Grund hierfür wird in einer durch die Struktur verursachten starken Einzelionen-Anisotropie gesehen. Aufgrund der obigen Ergebnisse scheidet eine Abschirmung durch den Kondo-Effekt aus.

Die Widerstandsdaten sind von Raumtemperatur bis etwa 100 K temperaturunabhängig. Danach zeigt sich ein starker Abfall. Hier manifestiert sich die Aufspaltung durch das Kristallfeld, welches also ein Niveau-Unterschied von ca. 100 K bewirkt. Die Gitterkonstanten von $CeRhGe_3$ wurden bestimmt zu $a = 4.402 \text{ \AA}$ und $c = 9.993 \text{ \AA}$, die von $CeIrGe_3$ liegen bei $a = 4.409 \text{ \AA}$ und $c = 10.032 \text{ \AA}$.

$CeRhSi_3$ und $CeIrSi_3$

Auch $CeRhSi_3$ und $CeIrSi_3$ verhalten sich sehr ähnlich. Beides sind Antiferromagneten mit einer Néel-Temperatur von 1.8 K bzw. 5.0 K. Ihre Gitterkonstanten liegen ebenfalls recht dicht beieinander. So ist die a-Achse von $CeRhSi_3$ ist 4.269 \AA und die c-Achse 9.738 \AA lang und die entsprechenden Werte von $CeIrSi_3$ liegen bei 4.252 \AA bzw. 9.715 \AA . Die Entropie hat beim Phasenübergang erst etwa 12% bzw. 23% von $R \ln 2$ erreicht, was auf einen starken Kondo-Effekt hinweist. Aus einem Curie-Weiß-Verhalten oberhalb von 150 K lässt sich ein effektives Magnetisches Moment von $2.65 \mu_B$ bzw. $2.62 \mu_B$ bestimmen, was annähernd dem Wert von dreiwertigem Cer ($2.54 \mu_B$) entspricht. Die Weißsche Temperatur, Θ_W , liegt bei -128 K bzw. -142 K, was ebenfalls auf eine hohe Kondo-Temperatur hinweist. Der Sommerfeldkoeffizient lässt sich zu $\gamma(0) = 120 \text{ mJ/mol K}^2$ bzw. $\gamma(0) = 125 \text{ mJ/mol K}^2$ extrapolieren. Bei beiden Substanzen ist im Widerstandsverlauf ein Maximum um 100 K zu sehen. Dieses Verhalten wird so interpretiert, dass neben dem Kondo-Effekt auch das Auffüllen der durch das Kristallfeld aufgespaltenen Energieniveaus stattfindet, beides also in der gleichen Größenordnung -eben um 100 K- liegt. Die stabile Valenz trotz hoher Kondo-Temperatur ist für die Autoren Anlass, diese beiden Substanzen ebenfalls für Beispiele eines neuen Typs von Kondo-Gittern anzusehen, wie es $CeFeGe_3$ darstellt. Allerdings ist der Grundzustand von $CeFeGe_3$ -soweit bis jetzt bekannt ist- unmagnetisch. Dass das Cer in beiden Substanzen dreiwertig vorliegt, haben Muro et al. außerdem durch die Aufnahmen von resonanten inversen Photoemissions- sowie von Röntgenabsorptionsspektren belegt [113]. Tchekonté et al. haben die passenden Substitutionsreihen bis $LaRhSi_3$ bzw. $LaIrSi_3$ hergestellt und mittels Widerstandsmessungen untersucht [114]. Sie identifizieren die Maximumtemperatur mit der Kondo-Temperatur, die sich in dichten Kondo-Systemen ergibt und zur Einzelionen-Kondo-Temperatur proportional ist. Die-

se Proportionalität ausnutzend können die Autoren unter Anwendung des kompressiblen Kondo-Modells den dem Doniach-Modell zugrunde liegende Wechselwirkungsparameter $|JN(E_F)|$ bestimmen. Sie erhalten dabei Werte von 0.070 für $CeIrSi_3$ und 0.072 für $CeRhSi_3$. Damit liegen sie in der gleichen Größenordnung, wie die Ergebnisse, die auf ähnliche Weise bei anderen Kondo-Gittern gefunden wurden.

Das ungewöhnliche Zusammentreffen von hoher Kondo-Temperatur und einem Grundzustand mit lokalisierten 4f-Zuständen ist in [115] von Kimura et al. an Einkristallen aus $CeRhSi_3$ und $LaRhSi_3$ genauer untersucht worden. Die Widerstands- und DC-Suszeptibilitätsmessungen weisen eine starke Richtungsabhängigkeit auf, wie sie durch das anisotrope Kristallfeld der tetragonalen Struktur zu erwarten war. Der Phasenübergang vom einkristallinen $CeRhSi_3$ liegt mit 1.6 K etwas tiefer als beim Polykristall. Ihre Messungen des de Haas van Alfen-Effektes zeigen, dass sich die Fermiflächen beider Legierungen stark unterscheiden. Dies spricht -anders als das Curie-Weiß-Verhalten- doch für itinerante 4f-Elektronen im $CeRhSi_3$.

Außerdem zeigt sich in den Suszeptibilitätsmessungen mit dem Feld parallel zur [100]-Richtung ein deutlicher Anstieg zu tiefen Temperaturen. Da dieses Verhalten bei einer Feldrichtung parallel zu [001] nicht auftritt, sind Verunreinigungseffekte ausgeschlossen, so dass die Autoren es für eine intrinsische Eigenschaft halten. Es lässt sich aber weder mit Valenzfluktuationen noch mit Kondo-Gitter-Verhalten erklären.

$CeFeGe_3$

Das Material, welches ein ebenso ungewöhnliches Verhalten zeigt, ist das $CeFeGe_3$. Es wurde erstmals von Yamamoto et al. synthetisiert und untersucht [116] [117]. Die Gitterparameter betragen $a = 4.332 \text{ \AA}$ und $c = 9.955 \text{ \AA}$. Zu Vergleichszwecken sind von den Autoren ebenfalls Untersuchungen an $LaFeGe_3$ vorgenommen worden, welche demonstrieren, dass das Eisen ebenso wie das Kobalt in dieser Struktur nicht magnetisch ist.

Ihre Messungen der DC-Suszeptibilität an $CeFeGe_3$ zeigen bei hohen Temperaturen ein Curie-Weiß-Verhalten mit Θ_W um -100 K und einem effektiven Moment von ca. $2.55 \mu_B$, was eben auf ein trivalentes Cer trotz hoher Kondo-Temperatur hin deutet. Bei tiefen

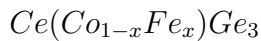
Temperaturen geht der Verlauf der Suszeptibilität -wie bei einem Heavy Fermion üblich- in die Sättigung über, zeigt dann aber noch einen leichten Anstieg. Dieser schwache Paramagnetismus, der wieder mit dem Curie-Gesetz angefitet werden kann- ist stark von der Probe abhängig. Dass sich dieses Verhalten auf einen kleinen Anteil der Eisen-Atome zurückführen lässt, haben die Autoren durch eine gezielt mit Eisenüberschuss versehenen Probe gezeigt. Auch nach entsprechender Korrektur der Messwerte bleibt aber ein Maximum bei 50 K in den Suszeptibilitätsdaten erhalten. Dieses ist durch das Spin-1/2-Modell nicht zu erklären und stammt eventuell von Orbitaleffekten, welche durch einen größeren Drehimpuls hervorgerufen werden könnten. Ein Vergleich mit den von Rajan [126] durchgeführten numerischen Berechnungen zeigt die beste Übereinstimmung mit einem Drehimpuls von $j = \frac{3}{2}$. Als Kondo-Temperatur würde sich dann ein Wert von 220 K ergeben. Auch das Anfiten der magnetischen spezifischen Wärme passt mit einem Drehimpuls von $3/2$ zusammen. Als Kondo-Temperatur erhält man hier aber ca. 142 K. Ansonsten zeigt die spezifische Wärme zwischen 0.5 und 50 K keinerlei langreichweitige magnetische Ordnung. Interessanterweise ist die reduzierte spezifische Wärme bei einem Sättigungswert von $\gamma_0 \approx 150 \text{ mJ/mol K}^2$ bis etwa 8 K temperaturunabhängig. Die magnetische Entropie steigt also zunächst linear an und erreicht den Wert von $R \ln 2$ bei ca. 50 K. Die Entropie für ein ordnendes Spin-3/2-System von $R \ln 4$ wird dagegen erst bei ca. 200 K überschritten, $R \ln 6$ -für $j = \frac{5}{2}$ - liegt deutlich oberhalb von 300 K, so dass die komplette Niveau-Aufspaltung durch das Kristallfeld trotzdem weit größer als die Kondo-Temperatur ist. In diesem Fall führt also der Kondo-Effekt zu einer Verbreiterung der Kristallfeldniveaus.

So zeigt auch die Auswertung der Widerstandsmessungen auf ihren magnetischen Anteil hin bei hohen Temperaturen (um 100 K) eine typische Kondo-Streuung, welche durch den Kristallfeldeffekt beeinflusst wird. Bei tieferen Temperaturen ist das Verhalten konsistent mit der Fermi-Liquid-Theorie.

Die Dreiwertigkeit des Cers wird von Tulapurkar et al. anhand von Messdaten der lokalen Suszeptibilität bestätigt [118]. Die Auswertung dieses Spin-Rotationsspektrums von Proben, in die radioaktives Cer eingelagert wurde, ergibt außerdem eine Kondo-Temperatur von ungefähr 150 K.

Um zu Überprüfen, ob die ungewöhnlichen Eigenschaften von $CeFeGe_3$ den einzelnen

Cer-Atomen zugeschrieben werden müssen, haben Sampathkumaran et al. das Legierungssystem $Ce_{1-x}La_xFeGe_3$ näher untersucht [119]. Ihre Ergebnisse legen nahe, dass das Verhalten von $CeFeGe_3$ im wesentlichen durch den Kohärenz-Effekt geprägt ist und die Einzelionen-Eigenschaften erst um 100 K dominieren, was in der gleichen Größenordnung wie die Kondo-Temperatur selbst liegt. Weitergehende Forschungen von Bud'ko et al. bestätigen den Übergang vom konzentrierten zum Einzelionen-Kondo-System durch Zulegieren von Lanthan [120].



Das komplexe magnetische Verhalten von $CeCoGe_3$ auf der einen Seite und das nicht magnetisch ordnende $CeFeGe_3$ auf der anderen Seite haben de Medeiros et al. zum Anlass genommen, eine Legierungsreihe herzustellen [121]. Die Besonderheit dieses Systems liegt darin, dass sich die Gitterparameter beim Durchlegieren um weniger als 3 % vergrößern. Die Substitution von Kobalt gegen Eisen ist nicht isoelektronisch, so dass die Änderungen im Wechselwirkungsparameter -und damit im Verhalten der Legierung- im wesentlichen auf elektronische Effekte zurückzuführen sind. Aus Messungen der AC-Suszeptibilität und des Widerstandes wurde ein Phasendiagramm -Ordnungstemperatur über Eisenkonzentration- aufgestellt, welches dem von isoelektronischen Legierungsreihen stark ähnelt.



Kitagawa et al. haben -neben anderen Cer-Palladium-Legierungen- $CePdSi_3$ hergestellt [122]. Ihren Untersuchungen zufolge liegen die Gitterkonstanten bei $a = 4.330 \text{ \AA}$ und $c = 9.631 \text{ \AA}$. Die Substanz zeigt in der spezifischen Wärme und in der Wechselfeld-Suszeptibilität zwei magnetische Phasenübergänge bei 3 und 5.3 K, wobei nur einer bei 4.9 K auch im Widerstandsverlauf zu sehen ist. Dies und die Tatsache, dass bei der Röntgenuntersuchung schwache zusätzliche Reflexe detektiert wurden, lässt die Autoren zweifeln, ob der Phasenübergang bei tieferen Temperaturen materialspezifisch ist. Die Entropie erreicht bei dem Phasenübergang bei höheren Temperaturen etwa 70 % von $R \ln 2$ und liegt schon bei 130 % bei 20 K. Die Autoren werten dies als einen Hinweis darauf, dass schon

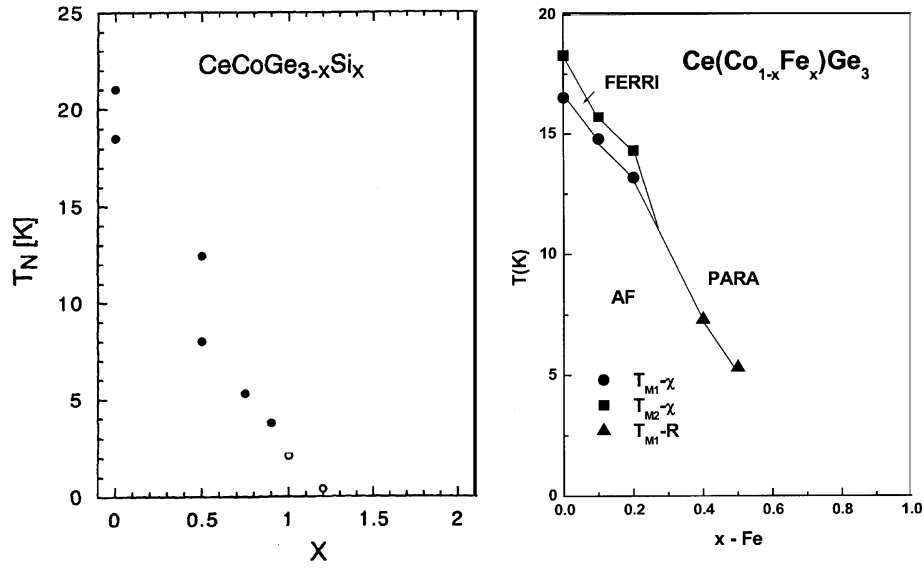


Abbildung 7.4: Vergleich der Legierungsexperimente an $CeCoGe_3$ mit Substitution von Germanium durch Silizium oder Kobalt gegen Eisen. Nach Sereni ist im ersten Fall eher ein Volumeneffekt und im zweiten ein elektronischer Effekt zu erwarten [121], [40].

um 10 K höhere Niveaus des durch das Kristallfeld aufgespaltenen entarteten Grundzustands besetzt werden. Aus dem Curie-Weiß-Verhalten bei höheren Temperaturen ergibt sich ein magnetisches Moment von $2.48 \mu_B$ und $\Theta_W = -26$ K, der Verlauf der reduzierten spezifischen Wärme lässt sich unterhalb von 2 K -also im Bereich der langreichweitigen magnetischen Ordnung- extrapolieren zu $\gamma(0) = 57$ mJ/mol K².

$CePtSi_3$

Schließlich gehört $CePtSi_3$ auch zu den in $BaNiSn_3$ -Struktur kristallisierenden Cer-Verbindungen. Leider ist dieses Material noch nicht umfassend untersucht worden. Es ist lediglich bekannt, dass diese Substanz Spinglasverhalten mit einer Übergangstemperatur von 11 K zeigt [123].

7.2 Das Doniachsche Phasendiagramm

Um sowohl das Legierungssystem $CeCoGe_{3-x}Si_x$ als auch die anderen bisher untersuchten isostrukturellen Cer-Verbindungen in ein gemeinsames Phasendiagramm einfügen zu können, werden zunächst ihre relevanten Parameter bestimmt.

7.2.1 Einordnung ins Phasendiagramm

Da ist zum einen die dem Doniach-Diagramm zugrunde liegende Austauschkonstante, welche keiner einfachen Messung zugänglich ist. Für sie muss also eine Ersatzgröße gefunden werden. Von der Austauschkonstante ist bekannt, dass sie unter Druck -sowohl physikalischem als auch chemischem- zunimmt. Dieser Druck beeinflusst die Abmessungen der Einheitszelle, welche durch Röntgenstreuung gut bestimmt werden können. Daher bieten sich als Parameter die einzelnen Gitterkonstanten oder das gesamte Volumen der Einheitszelle an. Außerdem haben Lavagna et al. in [124] einen Zusammenhang für die Volumenabhängigkeit angegeben:

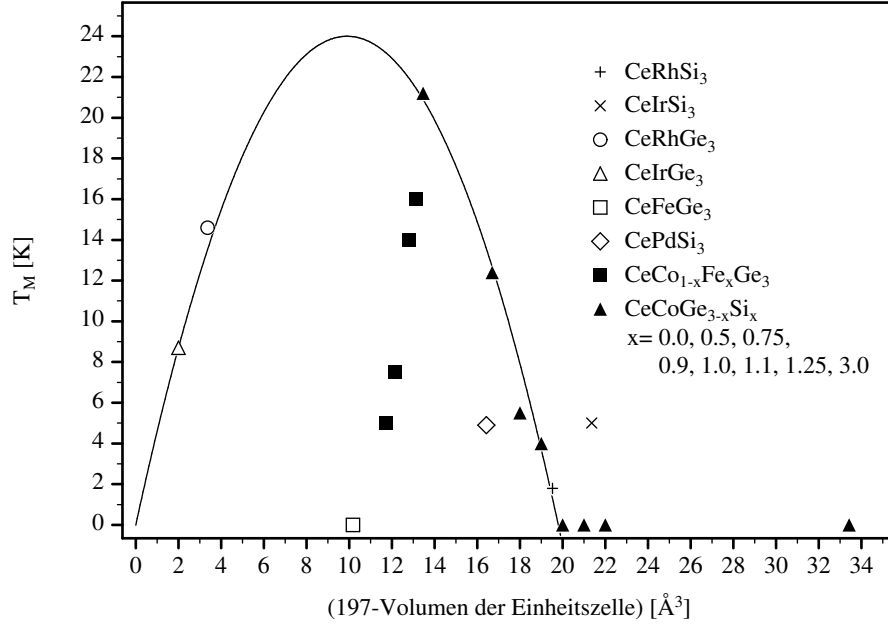
$$|J|/D = |J|/D(V_0) \exp[-q(V - V_0)/V_0] \quad (7.1)$$

Hierbei ist q ein Koeffizient, welcher gewöhnlich zwischen 6 und 8 liegt. Für eine genaue Umrechnung müsste weiterhin bekannt sein, welchen Wert die Austauschkonstante J und die Halbwertsbreite des Leitungsbandes D beim Ausgangsvolumen V_0 haben und wie sich die Bandbreite mit dem Volumen ändert.

Um im gewohnten Bild zu bleiben, also vom Magnetismus lokalisierter Momente auf der linken Seite über den Bereich der Schweren Fermionen zu zwischenvalentem Verhalten auf der rechten Seite, wird das Volumen negativ aufgetragen. Außerdem wird eine Konstante, $V_0 = 197 \text{ \AA}^3$, addiert, die dafür sorgt, dass der Nulldurchgang im Ursprung des Koordinatensystems zu liegen kommt.

Die zweite relevante Größe ist die Ordnungstemperatur. Bei Substanzen mit mehreren Phasenübergängen scheint es sinnvoll, die höchste Übergangstemperatur als Maß für den Beginn der magnetischen Ordnung zu wählen.

Mit diesen Parametern ergibt sich das folgende Bild:

Abbildung 7.5: Legierungssystem $CeT(Ge/Si)_3$ im Doniach-Diagramm

Die eingefügte Linie dient nur der Orientierung, wie in etwa der Verlauf der Ordnungstemperatur aussehen sollte. Ihr liegt ein Polynom zweiter Ordnung zu Grunde: $y(x) = -0.245 * (x - 9.9)^2 + 24$. Allerdings passt dieser Verlauf bemerkenswert gut zum einen auf die Legierungsreihe von $CeCoGe_{3-x}Si_x$ als auch auf $CeRhSi_3$, $CeRhGe_3$ und $CeIrGe_3$. Auch die Materialien $CeIrSi_3$ und $CePdSi_3$ lassen sich noch gut in das von Doniach geprägte Bild einfügen, auch wenn sie von der Orientierungslinie schon weiter entfernt liegen.

Bei der Legierungsreihe $CeCo_{1-x}Fe_xGe_3$ aber vergrößert sich mit zunehmender Eisenkonzentration immer weiter die Differenz zwischen dem -bei äquivalenter Abhängigkeit der Ordnungstemperatur vom Volumen oder vom Austauschparameter- erwarteten Verlauf und den Messdaten. Offenbar führt die durch die Substituierung herbeigeführte Veränderung des Elektronensystems zu Verschiebungen bei der Auffüllung der Bänder oder zu leichten Modifikationen der Bandstruktur im Ganzen. Dieser elektronische Effekt wirkt dem Volumeneffekt so stark entgegen, dass das System trotz Aufweitung des Gitters in Richtung des zwischenvalenten Zustands verschoben wird. De Medeiros et al. schätzen,

dass die Néeltemperatur bei einer Konzentration von 60 % Eisen gerade auf Null abgesunken ist.

Neben der Ordnungstemperatur T_m selbst ist auch ein Vergleich dieser mit der Kondo-Temperatur interessant, da hierdurch die Lage im Phasendiagramm überprüft werden kann. Dabei ist die Bestimmung der Kondo-Temperatur von der Messmethode bzw. dem zugrunde gelegten Modell abhängig.

7.2.2 Bestimmung der Kondo-Temperatur

Die Kondo-Temperatur kann auf verschiedenen Arten abgeschätzt werden. Dies sei am Beispiel des in dieser Arbeit untersuchten System $CeCoGe_{2.1}Si_{0.9}$ (ohne angelegten Druck) genauer gezeigt. Wie theoretische Überlegungen am symmetrischen Anderson-Modell (also für nur einen Streuer) zeigen [125], gilt für die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität oberhalb der Kondo-Temperatur ein Curie-Weiß-Verhalten mit

$$\chi(T) \sim 1/(k_B(T + 2T_K)), \quad (7.2)$$

d.h. die Curie-Weiß-Temperatur entspricht in etwa der doppelten Kondo-Temperatur.

Allgemeinere Untersuchungen von Grüner und Zawadowski zeigen, dass die Relation zwischen der Weißschen- und der Kondo-Temperatur je nach Voraussetzung 2 bis 5 betragen kann [127]. Diese Beziehungen gelten streng nur für unmagnetische Systeme, werden aber in der Literatur auch zur Abschätzung für ordnende Materialien benutzt. Mit den Messungen von Eom et al. ergibt sich für $CeCoGe_{2.1}Si_{0.9}$ danach eine Kondo-Temperatur zwischen 20-50 K [107].

Eine andere Möglichkeit zur Bestimmung von T_K , der ebenfalls das Einzelionen-Kondo-Modell zu Grunde liegt, ergibt sich nach Rajan [126]. Danach kann aus dem Sommerfeld-Koeffizienten am Temperaturnullpunkt die Kondo-Temperatur berechnet werden:

$$T_K = \frac{2S\pi k_B}{6\gamma(T=0)} \quad (7.3)$$

Da in diesem Modell ebenfalls keine weiteren Wechselwirkungen berücksichtigt werden, muss γ aus dem Teil der spezifischen Wärme bestimmt werden, der oberhalb der Ord-

nungstemperatur liegt. Die Daten von Eom et al. lassen sich in diesem Bereich ab 12 K

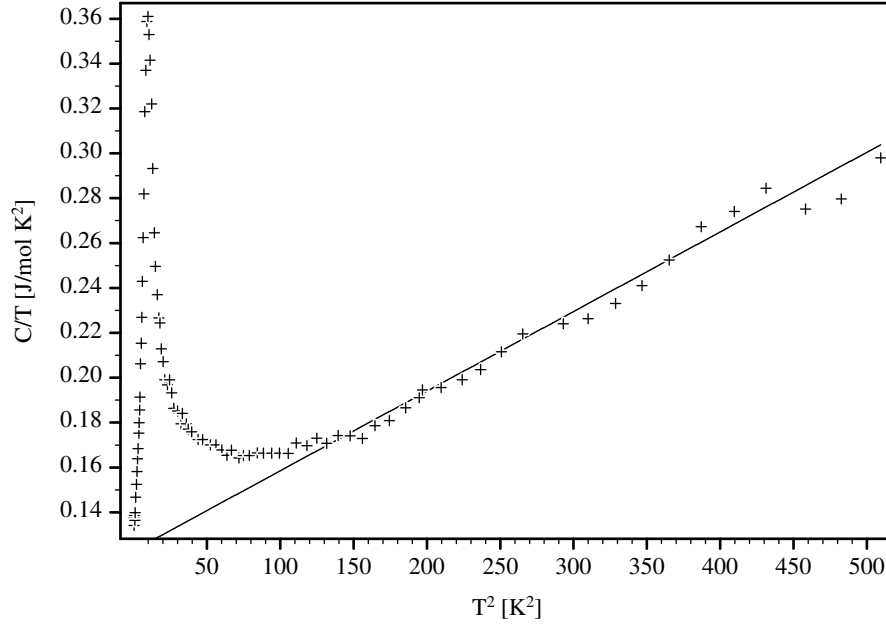


Abbildung 7.6: Fit des unmagnetischen Anteils der spezifischen Wärme von $CeCoGe_{2.1}Si_{0.9}$ nach dem Debye-Gesetz mit $\beta = 0.355 \text{ mJ/mol K}^3$

noch gut durch die Beziehung

$$\frac{C}{T} = \gamma + \beta T^2 \quad (7.4)$$

anpassen (siehe Abbildung 7.6).

Es ergibt sich ein Sommerfeldkoeffizient von

$$\gamma \approx 123 \text{ mJ/mol K}^2$$

und damit (für ein Spin-1/2-System) eine Kondo-Temperatur von 33 K.

Auch Eom et al. haben mit dem Wert von γ bei 0.5 K für das Legierungssystem ab einem Siliziumanteil von $x = 1.25$ die Kondo-Temperatur bestimmt. Extrapoliert man diese Ergebnisse zu niedrigeren Siliziumkonzentrationen, passen die beiden oben bestimmten Werte für $x = 0.9$ gleich gut ins Bild (Abbildung 7.7).

Um mit Hilfe der magnetischen Entropie eine Abschätzung für die Kondo-Temperatur zu bekommen, muss die Wärmekapazität des Gitters und der unkorrelierten Elektronen bekannt sein. Leider existieren bislang nur Messungen für die Ausgangslegierung $LaCoGe_3$,

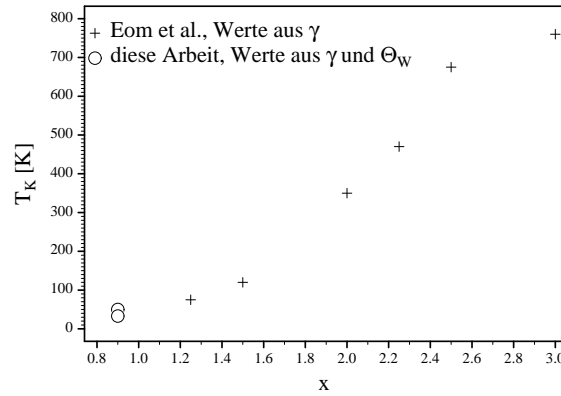


Abbildung 7.7: Kondo-Temperaturen von $CeCoGe_{3-x}Si_x$ bei verschiedenen Zusammensetzungen, Werte aus [107]

[106] so dass der Einfluss des durch Silizium substituierten Germaniums nicht berücksichtigt werden kann.

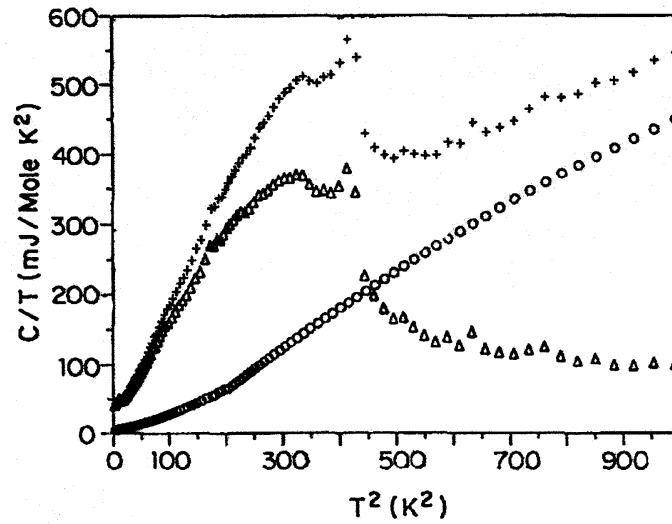


Abbildung 7.8: Spezifische Wärme von $LaCoGe_3$ (o), $CeCoGe_3$ (+) und magnetischer Anteil von $CeCoGe_3$ (Δ) nach [106]

Die Messwerte von Pecharsky et al. für $CeCoGe_3$ (+) im Vergleich mit denen an $LaCoGe_3$ (o) zeigen, dass nach dem magnetischen Peak im Hochtemperaturteil beide Kurven annähernd parallel verlaufen (Abbildung 7.8). Daher zeigt die Differenzkurve (Δ), die aus der Wechselwirkung der lokalen Spins untereinander sowie mit den Bandelektroden resultiert, im Hochtemperaturteil einen fast konstanten Wert.

Dies ist gleichbedeutend mit der Tatsache, dass bei einem Fit der Hochtemperaturwerte mit (7.4) bei der unmagnetischen wie bei der magnetischen Legierung der gleiche Wert für β angesetzt werden kann. Deshalb wird für das Legierungssystem $CeCoSi_{0.9}Ge_{2.1}$ der weiter oben bereits gefundene Wert für $\beta = 0.355 \text{ mJ/mol K}^3$ verwendet (Abbildung 7.6).

Schwieriger ist die Bestimmung des γ -Wertes der unkorrelierten Elektronen, sofern die Messungen am unmagnetischen System fehlen. Allerdings macht dieser Anteil am Sommerfeldkoeffizienten bei schweren Fermionen-Systemen nur wenige Prozent aus (4.4 % bei $CeCoGe_3$). Entsprechend gering fällt der Fehler durch eine einfache Abschätzung aus.

Eine obere Grenze für die Entropie des magnetischen Anteils erhält man, in dem der Sommerfeldkoeffizient gar nicht korrigiert wird. Die Parallelität der spezifischen Wärme im Hochtemperaturteil zeigt außerdem, dass das unterste angeregte Kristallfeldniveau bei noch höheren Temperaturen zu suchen ist, für $CeCoGe_3$ also jenseits von 100 K liegt.

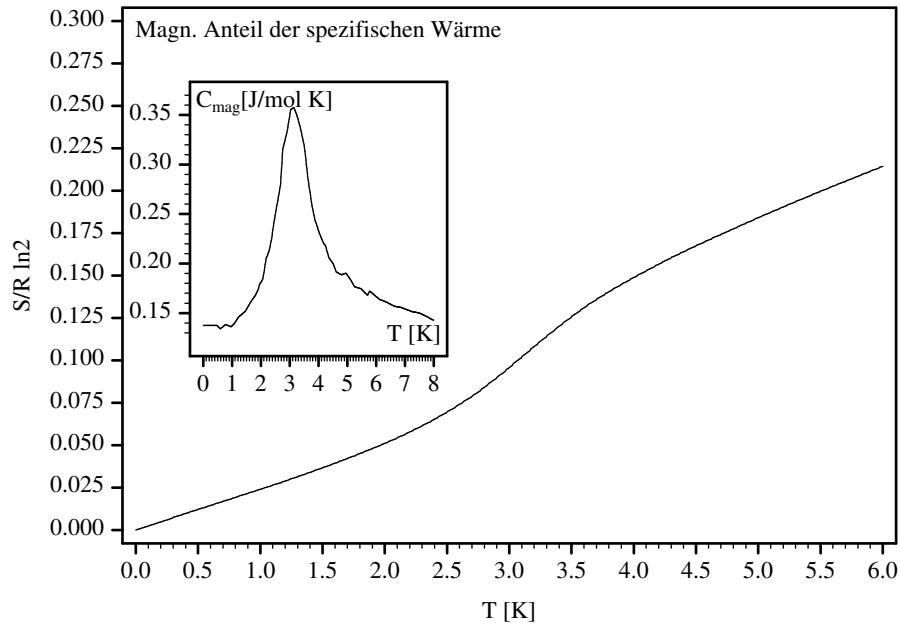


Abbildung 7.9: Entropie des magnetischen Anteils von $CeCoGe_{2.1}Si_{0.9}$

Bei der Umwandlungstemperatur von 4 K hat die Entropie gerade den Wert von etwa 13% von dem theoretischen Grenzwert von $S = R \ln 2$ erreicht (Abbildung 7.9). Offenbar sind die lokalisierten Momente schon sehr stark abgeschirmt, was für eine hohe Kondo-

Temperatur spricht. Dies ist für dieses Legierungssystem nicht ungewöhnlich, wie die oben beschriebenen Entropie-Werte von $CeRhSi_3$ und $CeIrSi_3$ zeigen.

Besnus et al. zeigen, dass in antiferromagnetisch ordnenden Cer- oder Ytterbium-basierten Kondo-Systemen ein fester Zusammenhang zwischen der Sprunghöhe des magnetischen Anteils der spezifischen Wärme, δC_m , und dem Verhältnis T_K/T_N besteht [128]. Dazu wurden die Sprünge sowohl mit einem erweiterten Resonant Level Modell angepasst, als auch ihre tatsächliche Sprunghöhe erfasst. Diese liegt bei stärker abgeschirmten Systemen tiefer als der Wert aus dem Modell.

Die Berechnungen sind nur bis zu einem maximalen Verhältnis von $T_K/T_N = 4$ vorgenommen worden. Die theoretische Peakhöhe liegt hier bei etwa 1 J/mol K. Die Peakhöhe von $CeCoSi_{0.9}Ge_{2.1}$ beträgt dagegen nur ca. 0.2 J/mol K. Somit sollte die Kondo-Temperatur die Néeltemperatur um weit mehr als das 4-fache übersteigen. Allerdings scheitert ein Versuch, die Material-Daten von $CeCoGe_{2.1}Si_{0.9}$ direkt mit dem erweiterten Modell anzupassen, da der Peak bereits stark verbreitert ist und so keinem modellhaften Verlauf mehr eindeutig zugeordnet werden kann. Da das Modell den magnetischen Anteil der spezifischen Wärme nur über ein Molekularfeld-Ansatz enthält, werden im Material vorhandene magnetische Fluktuationen völlig vernachlässigt [129].

Nur die beiden letzten Betrachtungen gelten für Systeme, in denen der Kondo-Effekt mit der magnetischen Ordnung konkurriert. Sie lassen zwar im vorliegenden Fall keine explizite Berechnung der Kondo-Temperatur zu, untermauern aber die Plausibilität der ersten beiden Ergebnisse; d.h. in Grenzen lassen sich die Modelle für reine Kondo-Systeme auch auf magnetisch ordnende Materialien übertragen.

Für die Bestimmung der Kondo-Temperatur der weiteren Legierungen ist nun immer das Verfahren auf die Messdaten der reduzierten spezifischen Wärme angewandt worden, wie es im obigen Abschnitt beschrieben ist; d.h. für alle Substanzen, die eine magnetische Anomalie zeigen, ist der Verlauf oberhalb dieser extrapoliert worden. Ansonsten wurden die in der Literatur gemachten Angaben für $\gamma(0)$ verwandt.

Die Kondo-Temperatur von $CePdSi_3$ ist dabei problematisch, weil leider nur Messwerte bis 7 K veröffentlicht wurden, so dass der Bereich der Anomalie noch nicht abgeschlossen

ist. Damit ist eine Abschätzung, wie sich die reduzierte spezifische Wärme ohne Phasenübergang weiterentwickelt hätte, schwer möglich. Unter der Annahme (für die es keine Belege gibt) die reduzierte spezifische Wärme wäre bei 7 K schon im Bereich der Sättigung, ergäbe sich $\gamma(0) \approx 30 \text{ mJ/mol K}^2$ und damit $T_K \approx 0.2 \text{ K}$. Diese Kondo-Temperatur stellt somit eine untere Grenze dar. Eine (sicher zu große) obere Grenze erhält man mit dem von Kitagawa et al. extrapolierten Wert aus dem Verlauf unterhalb der Anomalie. Hieraus ergibt sich eine Kondo-Temperatur von 76 K.

Für $CeRhGe_3$ bzw. $CeIrGe_3$ bekommt man aus den Messwerten von Muro et al. Kondo-Temperaturen von 51 K bzw. 39 K. Wie die Entropie-Berechnungen aber zeigen, sind diese Werte viel zu hoch. Tatsächlich sollten sie deutlich unterhalb der Ordnungstemperaturen von 14.6 bzw. 8.7 K liegen. Der Grund für diese Diskrepanz ist, dass das obige Verfahren für die Bestimmung der Kondo-Temperatur eben den Kondo-Effekt als wesentlichen Einfluss voraussetzt. Bei diesen beiden Materialien dominieren aber die magnetischen Wechselwirkungen.

Als Kondo-Temperaturen für die entsprechenden Silizium-Verbindungen ergeben sich 44 K und 36 K. Dies ist etwa um die Hälfte niedriger als von Muro et al. -allerdings sehr vage- aus den Widerstandsdaten abgeleitet wurde. Dass die aus unterschiedlichen Messverfahren abgeleiteten Kondo-Temperaturen in dieser Größenordnung differieren können, zeigen auch die Auswertungen von Yamamoto et al. von $CeFeGe_3$. Hierbei ergibt sich ein Intervall für die Kondo-Temperatur zwischen 140 und 220 K.

Nach den theoretischen Betrachtungen von Doniach gilt für die Abhängigkeit der Kondo-Temperatur vom Wechselwirkungsparameter der folgende Zusammenhang:

$$T_K \propto \frac{1}{N(E_F)} \exp \left(-\frac{1}{|JN(E_F)|} \right) \quad (7.5)$$

Geht man davon aus, dass nicht die Zustandsdichte an der Fermikante $N(E_F)$ und die Breite des Leitungsbandes D sondern nur die Austauschwechselwirkung J von einer Volumenänderung ΔV verändert wird, lässt sich mit Hilfe von (7.1) eine vom Volumen abhängige Proportionalität aufstellen.

$$T_K \propto \frac{1}{N(E_F)} \exp \left(-\frac{\exp(q\Delta V/V_0)}{|J_0|D/D_0} \right) \quad (7.6)$$

Diese Funktion kann mit drei Fitparametern an die Daten für die Kondo-Temperaturen von $CeCoGe_{3-x}Si_x$ für x zwischen 1.25 und 3, also im Bereich ohne magnetische Ordnung, von Eom et al. angepasst werden. Man erhält:

$$T_K(\Delta V) = 1162 * \exp(-85.4 * \exp(-0.1622 * \Delta V)) \quad (7.7)$$

Um die Plausibilität der oben abgeschätzten Kondo-Temperaturen der anderen Materialien zu überprüfen, kann diese Fitfunktion nun zu tiefen Temperaturen extrapoliert und mit den obigen Ergebnissen verglichen werden. Dabei ergibt sich das folgende Diagramm, bei dem im Inset die Fitfunktion mit allen Stützstellen dargestellt ist (Abbildung 7.10). Zusätzlich sind auch im extrapolierten Bereich noch einmal die beiden untersten Stützstellen mit eingetragen (●).

Als Abszisse ist wieder die Größe $V_0 - V$ mit $V_0 = 197 \text{ \AA}^3$ gewählt, so dass ein einfacher Vergleich mit dem Doniach-Diagramm ermöglicht wird. Damit wird die Volumenänderung, $\Delta V = V - V_0$, negativ, was wiederum den negativen Fitkoeffizienten in der Exponentialfunktion erklärt.

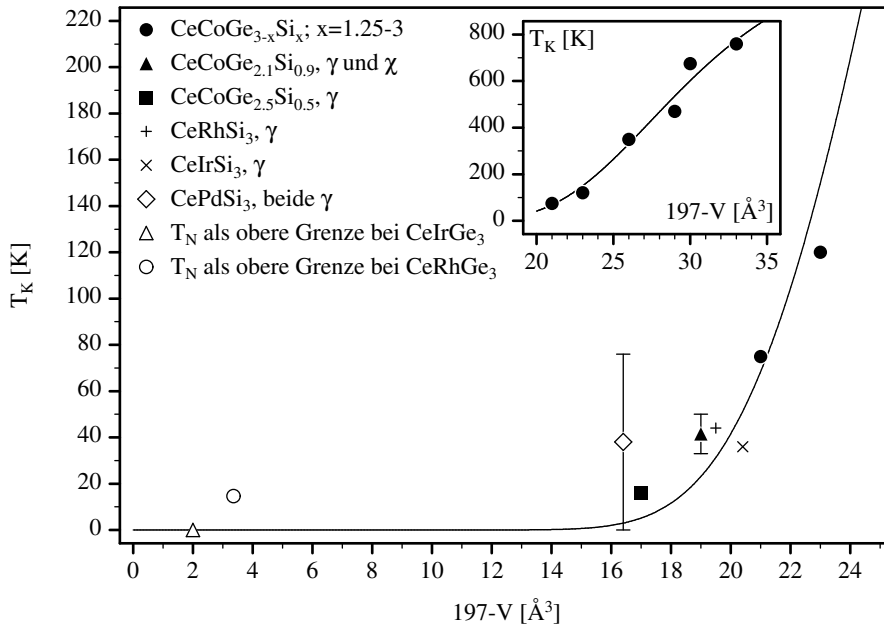


Abbildung 7.10: Kondo-Temperaturen der verschiedenen isostrukturellen Legierungen

Offensichtlich passen die aus γ berechneten Werte für $CeCoGe_{2.1}Si_{0.9}$, $CeCoGe_{2.5}Si_{0.5}$, $CeRhSi_3$ und $CeIrSi_3$ genauso gut zum funktionalen Verlauf, wie die Stützstellen selbst. Auch das für $CePdSi_3$ bestimmte Intervall liegt erwartungsgemäß so, dass die Kondo-Temperatur aus dem unterhalb des Phasenüberganges extrapolierten γ zu hoch liegt. Der Wert aus der reduzierten spezifischen Wärme bei 7 K passt dagegen sehr gut. Ebenso stimmen die Ordnungstemperaturen als obere Grenzen für die Kondo-Temperaturen von $CeRhGe_3$ und $CeIrGe_3$ mit den aus den Entropien gewonnen Erkenntnissen überein.

Dagegen ist der Bereich, den Yamamoto auf verschiedene Weisen für $CeFeGe_3$ errechnet hat, überhaupt nicht mit dem auf die Volumenänderung zurück geführten Verlauf der Kondo-Temperatur in Einklang zu bringen. Die Erklärung hierfür ist die selbe, wie sie für die Abweichungen im Doniachdiagramm gegeben wurde. Bereits die Untersuchungen von $Ce(Fe_{1-x}Co_x)Ge_3$ haben gezeigt, dass die Veränderungen beim Substituieren des Kobalts eben von Änderungen im Elektronensystem und nicht von der in diesem Fall nur geringen Volumenänderung stammen.

Die gute Übereinstimmung der anderen Kondo-Temperaturen legt aber den Schluss nahe, dass die weiter oben gemachte Annahme, im wesentlichen wirke die Volumenänderung nicht auf die Bandbreite oder die Zustandsdichte, bei diesen Legierungen gerechtfertigt ist.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die gleichen Substanzen ein schlüssiges Bild in dem mit Hilfe der Ordnungstemperaturen aufgestellten Doniachdiagramm wie beim Verlauf der Kondo-Temperatur über der Volumenänderung zeigen. Die Abweichungen der eisenhaltigen Legierungen sind durch zusätzliche elektronische Effekte zu erklären. Das Legierungssystem der Cer-basierten, in $BaNiSn_3$ -Struktur kristallisierenden Materialien kann also -ebenso wie die bekannteren, in $ThCr_2Si_2$ -Struktur kristallisierenden 122-Verbindungen- gut in der von Doniach geprägten Darstellung des Kondo-Gitters verstanden werden.

7.3 Der quantenkritische Bereich von $CeCoGe_{3-x}Si_x$

Verschiedene Experimente haben ergeben, dass viele Verbindungen beim Verschwinden der magnetischen Ordnung ein von einer Fermi-Flüssigkeit abweichendes Verhalten aufweisen. Auch die Messungen von Eom et al. deuten darauf hin, dass das Legierungssystem im Konzentrationsbereich zwischen $1.0 < x < 1.5$ ebenfalls NFL-Verhalten zeigt [107]. In diesem Intervall tritt in den Suszeptibilitätsmessungen keinerlei magnetische Ordnung mehr auf. Auch ergibt sich bei den Zusammensetzungen mit $x = 1.1, 1.25$ und 1.5 bei tiefen Temperaturen eine \sqrt{T} -Abhängigkeit statt eines erhöhten Pauli-Paramagnetismus.

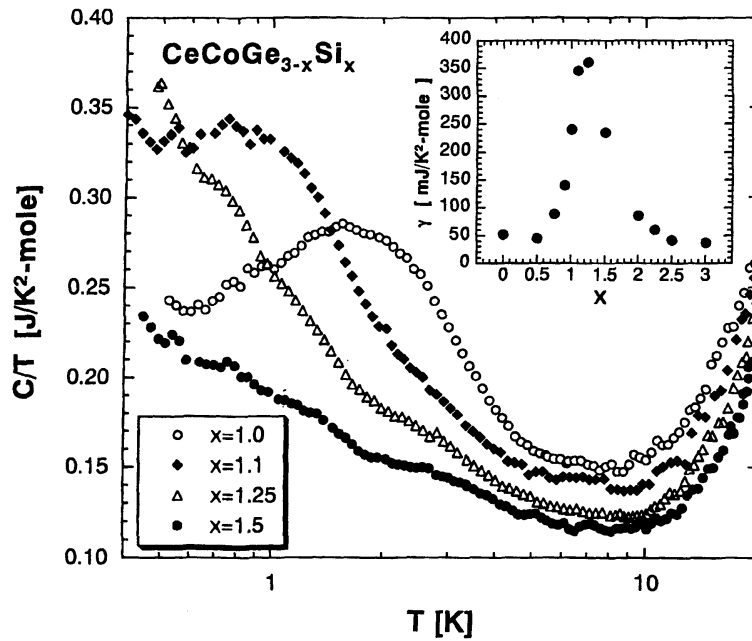


Abbildung 7.11: Reduzierte spezifische Wärme von $CeCoGe_{3-x}Si_x$ mit logarithmischer Temperaturskala aus [107]

Ein weiteres Charakteristikum für NFL-Verhalten ist ein logarithmischer Verlauf der reduzierten spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen. Wie Abbildung 7.11 zeigt, ist dieses bei den noch Nahordnung zeigenden Legierungen nur in einem kurzen Temperaturintervall ausgeprägt. Dagegen ist bei den beiden Substanzen mit $x=1.25$ und $x=1.5$ der logarithmische Verlauf über eine Dekade sichtbar. Da die Kurve von $CeCoGe_{1.75}Si_{1.25}$ die größere Steigung aufweist, dürfte diese Zusammensetzung am nächsten zum quantenkritischen Punkt liegen. Wie bereits bemerkt, gehen die Legierungen mit noch größerer Siliziumkonzentra-

tion in zwischenvalentes Verhalten über, bei dem C/T wiederum zu tiefen Temperaturen einen Sättigungswert annimmt.

Im Inset ist hilfsweise statt des Sommerfeldkoeffizienten der Wert der reduzierten spezifischen Wärme bei 0.5 K über der Konzentration aufgetragen. Es ergibt sich ein deutlicher Peak im quantenkritischen Bereich. Ob auch dieses ein universelles Verhalten dieses Legierungssystems ist, lässt sich durch Vergleich mit den γ -Werten der anderen Legierungen bzw. dem bei 0.5 K gemessenen Wert von C/T feststellen.

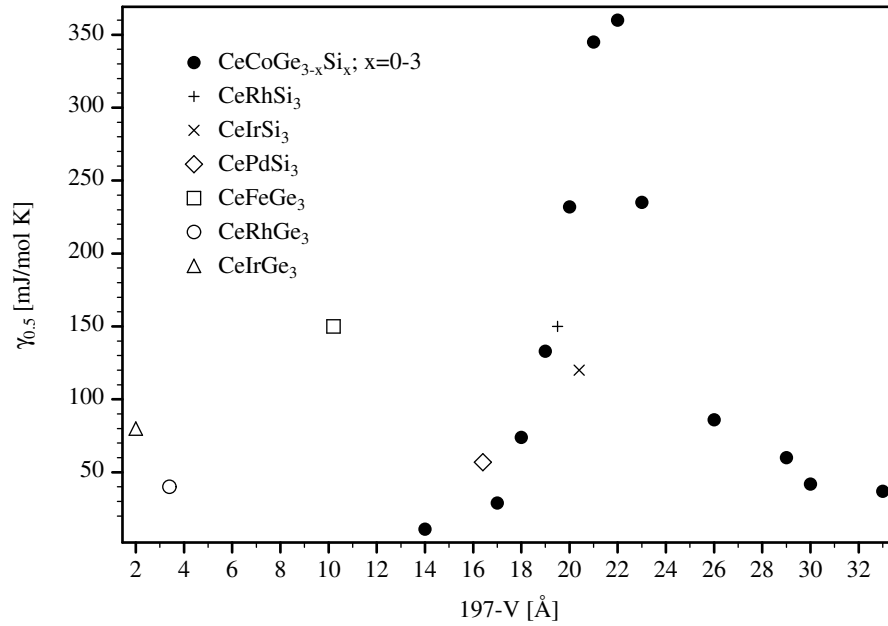


Abbildung 7.12: Abhängigkeit des Sommerfeldkoeffizienten vom Volumen in $CeT(GeSi)_3$

Offensichtlich fügen sich die Legierungen $CeRhSi_3$, $CeIrSi_3$ sowie $CePdSi_3$ harmonisch in das Bild ein. Aus dieser Auftragung lässt sich sogar eine Differenzierung zwischen den Abständen von $CeIrSi_3$ und $CePdSi_3$ zum quantenkritischen Punkt ableiten, was im Doniach-Diagramm -wahrscheinlich aufgrund zu ungenauer Bestimmung der Ordnungstemperaturen- nicht möglich war.

Dass der Punkt von $CeFeGe_3$ nicht passt, war zu erwarten. Auch hier führen die elektronischen Effekte zu einer zusätzlichen Beeinflussung. Die Lage von $CeRhGe_3$ und $CeIrGe_3$ lässt sich schwer beurteilen, da ein physikalisches Modell für den Verlauf des Sommerfeld-

koeffizienten fehlt. Wahrscheinlich sind ihre Werte aber zu groß und sollten eher in der Größenordnung von normalen Metallen liegen.

Schließlich deuten auch die Widerstandsmessungen von Eom et al. auf ein NFL-Verhalten hin. Die zu den Zusammensetzungen $x = 1.1, 1.25$ und 1.5 gehörenden Legierungen weisen bei Temperaturen unterhalb von 10 K eine annähernd lineare Temperaturabhängigkeit auf. Bei einem Fermi-Liquid wäre aber ein T^2 -Verhalten zu erwarten.

Die obigen Betrachtungen haben gezeigt, dass in diesem Legierungssystem in den meisten Fällen der Volumeneffekt die maßgebliche Größe bei der Beeinflussung der magnetischen Eigenschaften darstellt. Dieser Umstand bildet einen sehr günstigen Ausgangspunkt für die nun folgenden Druck-Experimente. Dabei beschränken sich die Untersuchungen auf die beiden Legierungen $CeCoGe_{2.25}Si_{0.75}$ und $CeCoGe_{2.1}Si_{0.9}$, da diese schon recht nah am quantenkritischen Punkt liegen.

8 Zur Messung der spezifischen Wärme

8.1 Vorangestellte Untersuchungen

Die im vorherigen Kapitel eingeführten Legierungen $CeCoGe_{0.75}Si_{2.25}$ und $CeCoGe_{0.9}Si_{2.1}$ sind zunächst mit Hilfe der Wechselfeld-Suszeptibilität auf die Druckabhängigkeit der Umwandlungstemperatur untersucht worden. Es ist dabei das gleiche Verfahren und der gleiche Messaufbau verwendet worden, wie dies im Kapitel 4 beschrieben ist. Zur einfachen Bestimmung der Magnetfeldabhängigkeit der Néel-Temperatur des zweiten Materials ist die Schmelzpille der zweiten Charge außerdem in einem gesonderten Spulensystem¹ ohne Druckeinwirkung untersucht worden. Dieses ist dazu in einen ^4He -Kryostaten eingesetzt und mit einer supraleitenden Spule² umgeben worden. Neben der Stromquelle für den Magneten kam die auch sonst für die AC-Suszeptibilität verwendete Messtechnik zum Einsatz. Die aus diesen Messungen erhaltenen Ergebnisse legen es nahe, auch die spezifische Wärme von $CeCoGe_{0.9}Si_{2.1}$ unter Druck und unter Einfluss eines magnetischen Feldes zu bestimmen. Im folgenden soll der Aufbau der dazu nötigen Präparation, das geeignete Messverfahren sowie der dazugehörige messtechnische Aufbau vorgestellt werden.

8.2 Die Druckpräparation

Anders als bei den Suszeptibilitätsmessungen ist bei der Messung der spezifischen Wärme eine Druckzelle mit flüssigem Druckmedium nachteilig. Die hohe thermische Ankopplung der Probe an das Temperaturbad macht Relaxationsvorgänge zum einen sehr schnell und

¹Eigenbau, siehe Anhang

²Eigenbau des Instituts

verkompliziert damit ihre Messbarkeit. Zum anderen kann sich die Wärmekapazität des Mediums selbst als problematisch erweisen [130]. Aus diesem Grund sind die am Institut für Technische Physik verwendeten Druckzellen für kalorimetrische Untersuchungen in der Regel so aufgebaut, dass der Druckübertrag über Diamantpulver vermittelt wird. Ein massiver Diamant hat zwar bei tiefen Temperaturen eine vergleichsweise hohe Wärmeleitfähigkeit, dadurch dass aber im Pulver viele Grenzflächen auftreten und meist Ecken den Kontakt vermitteln, ist der Energiefluss sehr stark eingeschränkt.

In der vorliegenden Arbeit wurde zur Durchführung der Messungen auf die von Schaper entwickelte Druckzelle zurückgegriffen [131]. Es handelt sich hierbei um eine Kolben-

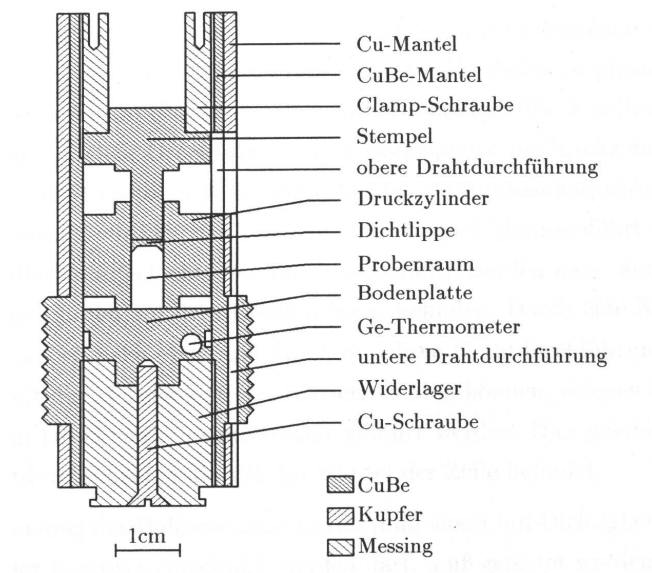


Abbildung 8.1: Aufbau der Kolben-Zylinder-Druckzelle aus [131]

Zylinder-Druckzelle. Durch Belastung des Stempels unter der Presse -vermittelt über einen nicht dargestellten Hilfsstempel- wird Druck auf den Probenraum ausgeübt. Dieser wird dann durch Anziehen der Clamp-Schraube konserviert. Der Probenraum selbst ist dicht mit Diamantpulver aufgefüllt, in welches vorher der Probengießling eingebettet wird.

Die schmalen Abmessungen und die geringe Masse dieser Zelle erlauben ihre Verwendung im ^3He -Kryostateneinsatz in Kombination mit einer Feldspule. Der aus Kupfer-Beryllium gefertigte Druckzylinder hält einem Druck von etwa 1.2 GPa, der Fließgrenze des Materials, stand. Dieser Druck reduziert sich aufgrund der thermischen Dilatation beim Abkühlen auf

He-Temperatur um fast die Hälfte, so dass für das Experiment ein maximaler Druck von etwa 0.7 GPa zur Verfügung steht.

Damit bei diesem Druck das als Einbettmedium und Manometersubstanz verwendete Indium³ nicht in das Diamantpulver fließt, wird der Probengießling auf folgende Weise präpariert [132]: Zunächst wird in der Werkstatt ein Becher aus Kupfer mit einem Innenradius von 2 mm und einer Tiefe von 3 mm hergestellt. Je nach erreichter Wanddicke -im Idealfall 0.12 mm- hat ein solcher Becher eine Masse von ca. 20 mg. Nach dem Weichglühen, welches eine möglichst gute Verformbarkeit des Bechers gewährleisten soll, wird er mit kleinen Bröckchen des Probenmaterials bestückt, deren Zwischenräume dann unter Zuhilfenahme einer Vakuum-Vergießeinrichtung mit flüssigem Indium gefüllt werden. So ergibt sich ein kompakter Probengießling, auf dessen einer Stirnfläche, nämlich dem Boden des Kupferbechers, der Heizer⁴ geklebt ist. Auf die andere Seite des Gießlings -also direkt auf das Indium-Proben-Gemisch- wurde das Thermometer⁵ geklebt⁶. Beide Elemente sind handelsübliche SMD-Widerstände, mit einem Träger aus Al_2O_3 und einer (schlecht) elektrisch leitenden Schicht. Beim Thermometer besteht diese Schicht im wesentlichen aus RuO_2 gemischt mit Oxiden von Silber, Palladium, Aluminium, Silizium und Blei. Die leitende Schicht beim Heizer bildet ein dünner Metallfilm, dessen Zusammensetzung vom Hersteller nicht genannt wurde.

Die geringen Abmessungen der Elemente erlauben gerade noch eine einfache Präparation unter dem Mikroskop -Abschleifen der Löt pads am Boden und beiden Seiten sowie Ankleben⁷ der Zuleitungsdrähte⁸- und garantieren vernachlässigbar kleine Wärmekapazitäten gegen die der vermessenen Probe. Der Gießling wird dann so eingesetzt, dass er rundherum von fest gestopftem Diamantpulver umgeben ist. Vorher wird eine dünne Spule (Kupferdraht⁹ auf Teflonkörper geklebt¹⁰) in den Druckzylinder eingebaut. Hierbei ist darauf zu achten, dass sie dicht mit seiner Wand abschließt. Der eigentliche Probenraum befindet

³6N, Ventron GmbH, Karlsruhe

⁴ Beyschlag, FCS 0402, 150 Ω

⁵Philips Components, RC31, 4.7 k Ω

⁶beides mit Delta Bond 152, Wakefield Engineering Inc., Wakefield, USA

⁷Silberleitkleber, Epotek H 20 E, Polytek, Karlsruhe

⁸NbTi, $\varnothing=100\text{ }\mu\text{m}$, für den Heizer; Manganin, $\varnothing=50\text{ }\mu\text{m}$ für das Thermometer

⁹ $\varnothing=50\text{ }\mu\text{m}$

¹⁰Uhu endfest

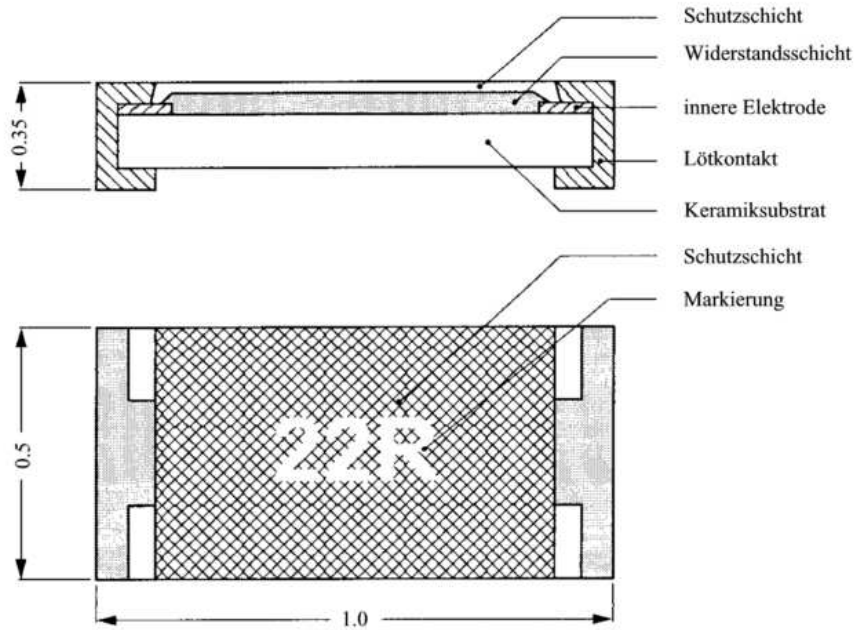


Abbildung 8.2: Prinzipieller Aufbau eines SMD-Widerstandes aus dem Datenblatt von Philips, Abmessungen in Millimetern

sich also im Inneren dieser Spule, die im späteren zur Messung des Drucks verwendet wird. Um auch das Probenthermometer kalibrieren zu können -sein Widerstand ändert sich mit jedem Druckschritt-, ist in die Bodenplatte des Druckzylinders ein Germaniumthermometer¹¹ eingesetzt.

Die fertig präparierte Zelle ist dann in einen ^3He -Kryostat eingebaut worden. Für die ersten Messungen ohne Magnetfeld kam hierfür ein Eigenbau zum Einsatz [133], die anschließenden feldabhängigen Untersuchungen wurden in einem kommerziellen Kryostaten¹² vorgenommen.

8.3 Geeignete Messverfahren zur Bestimmung von $C(p, T)$

Eine Zusammenfassung über verschiedene Methoden die spezifische Wärme von Festkörpern zu messen, findet sich z. B. bei S. Illenseer und dortigen Referenzen [134]. Unter den hier

¹¹Scientific Instruments, Modell 4She3B1, Ser.-Nr. 41810

¹²Cryovac

durch Verwendung einer Druckzelle vorgegebenen Bedingungen haben sich drei dieser Verfahren bewährt, die im folgenden näher beschrieben werden [135]. Da die Präparation von einem Druckmedium umgeben ist, scheiden alle Verfahren aus, die reine adiabatische Verhältnisse voraussetzen, zumal nur eine geringe Probenmenge zur Verfügung steht, so dass etwaige zusätzlich gemessenen Anteile klein sein müssen. Bei tiefen Temperaturen ist außerdem mit höheren thermischen Kontaktwiderständen zu rechnen.

8.3.1 Die AC-Methode

Bei der AC-Methode wird die Probentemperatur mittels einer mit Wechselstrom betriebenen Heizung zu einem oszillatorischen Verhalten angeregt, dass mit Lock-In-Technik gemessen werden kann. Die Amplitude der Oszillation ist unter anderem von der Wärmekapazität der Probe, aber auch vom Frequenzbereich und der Empfindlichkeit des Thermometers abhängig.

Da diese Methode schon oft eingesetzt wurde, soll hier nicht im einzelnen darauf eingegangen werden. Detaillierte Beschreibungen stehen in [136]. Ein wesentlicher Punkt bei dieser Messmethode ist ihre Frequenzabhängigkeit. Die letztlich gemessene Widerstandsoszillation des Thermometers wird bestimmt durch alle thermischen Kopplungswiderstände und Kapazitäten der Präparation. Da diese Verhältnisse im vorhinein nicht bekannt sind, muss zunächst der sogenannte Frequenzgang $K(f)$ aufgenommen werden. Dieser ergibt sich aus einer Messung des Thermometersignals ΔT_{ac} bei fester Badtemperatur in Abhängigkeit von der Frequenz der Wechselheizung: $K(f) = \frac{2\pi f C}{P}$. Da zwar die eingebrachte Leistung P gemessen wird, die Wärmekapazität der Probe C aber gerade unbekannt ist, kann nur die Form nicht aber die absolute Höhe des Frequenzganges ermittelt werden. Diese Kenntnis genügt in vielen Fällen, thermische Nebenschlüsse von Heizer und Thermometer zum Bad lassen sich damit allein aber beispielsweise nicht erkennen [137].

Der große Vorteil der AC-Methode liegt in dem sehr guten Auflösungsvermögen, dafür verlangt aber die Präparation ein entsprechend empfindliches Thermometer. Daher ist der Temperaturbereich, der mit einem Thermometer vermessen werden kann, in der Regel eingegrenzt. Außerdem ist nach dem einfachen thermischen Modell von Sullivan und Seidel

für eine auf ein Prozent genaue Messung mindestens ein Verhältnis der beiden charakteristischen Zeiten τ (Kopplung der Probe ans Bad) zu τ_{int} (Kopplung vom Thermometers an die Probe) von 100 zu gewährleisten [138]. Gleichzeitig bestimmt das geometrische Mittel aus diesen Zeiten die Messfrequenz ($\omega \approx 1/\sqrt{\tau_{int}\tau}$), welche nicht tiefer als 0.3 Hz liegen sollte. Zusätzlich bestimmt die Kopplung an das Temperaturbad aber auch die konstante Temperaturerhöhung ($\Delta T = \frac{P\tau}{C}$), die die Probe neben der oszillatorischen erleidet. Für die Präparation wird man also bemüht sein, die interne Relaxationszeit so klein wie möglich zu machen, d.h. das Thermometer braucht eine geringe Wärmekapazität und ist möglichst gut thermisch leitend an die Probe anzuschließen. Da ein elektrischer Kontakt aber vermieden werden muss, ergibt sich hier zwangsläufig auch ein thermischer Kontaktwiderstand, der τ_{int} vergrößert. An diese so vorgegebene interne Relaxationszeit muss nun die externe unter Beachtung der genannten Bedingungen angepasst werden.

8.3.2 Die Relaxationsmethode

Im Gegensatz zur AC-Methode wird bei der Relaxationsmethode kein stationärer Zustand vermessen. Statt dessen wird der Temperaturabfall $\Delta T(t)$ nach einem kurzen Heizpuls aufgenommen. Im einfachsten Fall folgt dieser einem exponentiellen Verlauf, der durch die Temperaturerhöhung ΔT_0 am Ende des Impulses und durch die (externe) Relaxationszeit vollständig beschrieben ist [140]:

$$\Delta T(t) = \Delta T_0 e^{-t/\tau} \quad (8.1)$$

Dabei ergibt sich die Relaxationszeit τ aus dem Produkt des Widerstandes der thermischen Ankopplung nach außen und der Gesamtkapazität von Probe, Heizer und Thermometer.

Sobald innerhalb der Präparation aber Kontaktwiderstände auftreten, deren charakteristische Zeiten in die Größenordnung der externen Relaxationszeit kommen, verkomplizieren sich die Verhältnisse so, dass mehrere Exponentialfunktionen mit verschiedenen Relaxationszeiten zum Tragen kommen [141]. In diesen Fällen ist es sinnvoll, auch den Temperaturverlauf während des Heizpulses zur Auswertung heranzuziehen.

Berechnet man den Einfluss eines nicht ideal angekoppelten Thermometers, so erhält man hier ebenso wie bei der AC-Methode den Zusammenhang $C_{mess}/C \approx 1 + \tau_{int}/\tau$ [142]. Der

große Vorteil der Relaxationsmethode ist jedoch, dass die externe Relaxationszeit sehr viel länger sein kann, da ja keine Probleme durch Aufheizeffekte auftreten. D.h. für niedrige Druckschritte, wo die thermische Kopplung zwischen Probe und Bad noch sehr gering ausfallen kann, ist keine besondere präparative Vorkehrung zu treffen.

Außerdem entfällt etwas ähnliches wie die Aufnahme eines Frequenzganges bei verschiedenen Temperaturen, um die jeweils ideale Messfrequenz zu bestimmen. Die für eine Messung einzustellenden Parameter lassen sich aus dem Relaxationsverlauf direkt bestimmen. Da in die Auswertung des gemessenen Verlaufs direkt nur der Temperaturhub nicht aber die Empfindlichkeit des Thermometers eingeht, sind auch die Anforderungen, die an das Thermometer gestellt werden müssen, geringer. Aus diesen Gründen ist hauptsächlich die Relaxationsmethode in dieser Arbeit eingesetzt worden.

Um das Rauschen der Messergebnisse möglichst gering zu halten, empfiehlt es sich, die ermittelte Relaxationszeit nicht direkt in die Auswertung einfließen zu lassen [142]. Statt dessen wird der gemessene Relaxationsverlauf nach dem Impuls bis zu einer Zeit

$$t' = \tau \ln \left(\frac{\tau}{\tau_{Im}} (e^{\tau_{Im}/\tau} - 1) \right) \quad (8.2)$$

innerhalb der Impulsdauer τ_{Im} extrapoliert, bei der der Temperaturanstieg genau so groß ist, wie ihn der Heizpuls unter adiabatischen Bedingungen verursacht hätte. Die Wärmekapazität lässt sich dann leicht berechnen:

$$C = \frac{Q}{\Delta T_{adia}} = \frac{P\tau_{Im}}{\Delta T(t')} \quad (8.3)$$

8.3.3 Die adiabatische Methode

Wie der Name andeutet, ist diese Methode zunächst für adiabatische Verhältnisse entwickelt worden. Es wird hierbei durch Zuführen einer kleinen Wärmemenge ΔQ und Messung des daraus resultierenden Temperaturerhöhung ΔT direkt die spezifische Wärme ermittelt $C = \frac{\Delta Q}{\Delta T}$. Nimmt man vor und nach dem Impuls den Temperaturverlauf auf, lässt sich diese Methode auch auf Fälle erweitern, bei denen eine schwache thermische Kopplung zwischen der Probe und dem Bad besteht. Sie hat dann die gleiche Anwendungsbreite wie die Relaxationsmethode, wobei die adiabatische Methode etwas besser für sehr lange

Relaxationszeiten und die Relaxationsmethode für sehr kurze Zeiten geeignet ist. Der Vorteil des adiabatischen Verfahrens liegt darin, dass kein thermisches Gleichgewicht zwischen Probe und Bad abgewartet werden muss. Dafür muss die Kalibrierung des Thermometers in einem separaten Arbeitsgang vorgenommen werden [142].

8.3.4 Berücksichtigung der Integrationszeit der Messbrücke

Wenn die im Temperaturverlauf auftretenden charakteristischen Zeiten kleiner werden, beginnt die Trägheit der Widerstandsmessbrücke das Messsignal zu beeinflussen. Dass das zu messende Signal hierbei für eine Dauer von τ_M in einem Tiefpassfilter analog integriert wird, um das Rauschen zu minimieren, bewirkt je nach Verhältnis der charakteristischen Zeiten eine deutliche Veränderung des tatsächlichen Temperaturverlaufes $\Delta T_M(t)$. Dies lässt sich mathematisch als lineare DGL beschreiben:

$$\Delta \dot{T}_M(t) + \frac{1}{\tau_M} \Delta T_M(t) = \frac{1}{\tau_M} \Delta T(t) \quad (8.4)$$

mit der allgemeinen Lösung:

$$\Delta T_M(t) = \Delta T_M(0) e^{-t/\tau_M} + \frac{1}{\tau_M} e^{-t/\tau} \int_0^t \Delta T(\tilde{t}) e^{\tilde{t}/\tau_M} d\tilde{t} \quad (8.5)$$

Im einfachsten Fall für einen idealen Rechteckpuls der Länge τ_{Im} , also mit

$$\Delta T(t) = \begin{cases} RP (1 - e^{-t/\tau}) & 0 < t < \tau_{Im} \\ RP (1 - e^{-\tau_{Im}/\tau}) e^{(t-\tau_{Im})/\tau} & \tau_{Im} < t \end{cases} \quad (8.6)$$

ergibt sich so

$$\Delta T_M(t) = \begin{cases} \frac{RP}{\tau - \tau_M} \left(\tau (1 - e^{-t/\tau}) - \tau_M (1 - e^{-t/\tau_M}) \right) & 0 < t < \tau_{Im} \\ \frac{RP}{\tau - \tau_M} \left(\tau (e^{-(t-\tau_{Im})/\tau} - e^{-t/\tau}) - \tau_M (e^{-(t-\tau_{Im})/\tau_M} - e^{-t/\tau_M}) \right) & \tau_{Im} < t \end{cases} \quad (8.7)$$

Dabei ist R der thermische Kontaktwiderstand von der Probe zum Bad und P die durch den Heizer eingekoppelte Leistung.

Im folgendes Bild ist hierfür ein Beispiel mit einer Impulsdauer, die doppelt so lang, sowie einer Relaxationszeit, die dreimal so lange ist, wie die Integrationsdauer, geplottet (Abbildung 8.3).

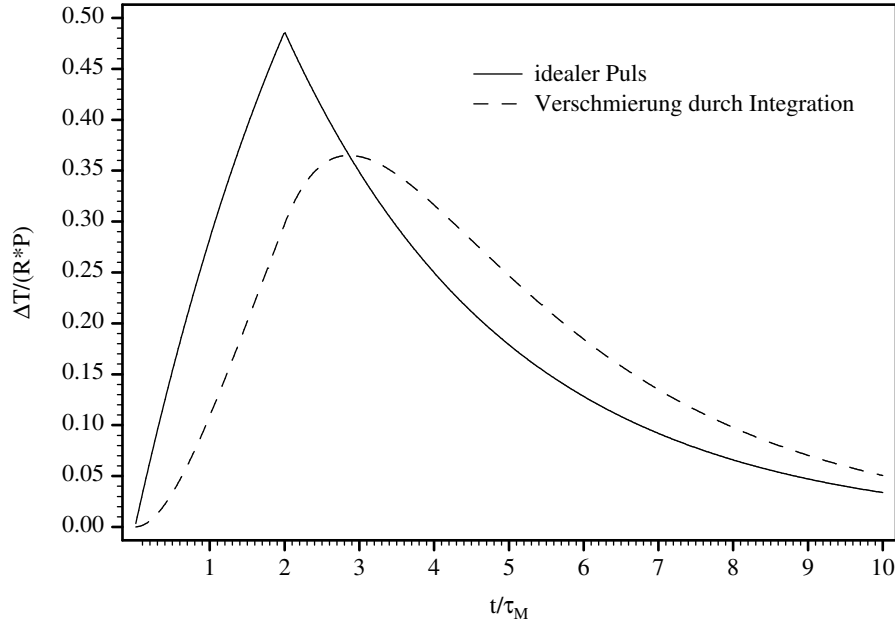


Abbildung 8.3: Vergleich eines idealen und eines durch die Integration der Messtechnik beeinflussten Relaxationsverlaufs

Neben der Verschmierung wird der zeitliche Verlauf auch auf spätere Zeiten verschoben, was eine vermeintlich höhere Temperatur zum Zeitpunkt t' nach (8.2) zur Folge hätte. Ohne Korrektur würde also eine zu kleine Wärmekapazität ermittelt.

Eine solch veränderte Peakform erhielte man unter bestimmten Umständen aber auch, wenn statt einer solchen Integration das Thermometer nicht ideal an die Probe angekoppelt wäre [133]. Vergleicht man nämlich beide Differentialgleichungen miteinander (hierbei beschreibt $\tau_T = R_T C_T$ die Koppelverhältnisse zwischen Probe und Thermometer):

$$\ddot{T}_M + \frac{\tau + \tau_M}{\tau \tau_M} \dot{T}_M + \frac{1}{\tau \tau_M} T_M = \frac{RP}{\tau \tau_M} \quad (8.8)$$

$$\ddot{T}_T + \frac{\tau + \left(1 + \frac{R}{R_T}\right) \tau_T}{\tau \tau_T} \dot{T}_T + \frac{1}{\tau \tau_T} T_T = \frac{RP}{\tau \tau_T} \quad (8.9)$$

so zeigt sich, dass sich beide Gleichungen analog verhalten, wenn die Wärmekapazität des Thermometers C_T sehr viel kleiner als die der Probe (C_P) ist. Da dies der mit der Präparation angestrebte Fall ist, muss die Frage, welcher von beiden Einflüssen denn nun vorliegt, experimentell geklärt werden. Durch Umschalten zwischen den beiden Modi „fast“ und „slow“ an der Messbrücke¹³, wird die Integrationszeit von 0.02 s auf 0.9 s verlängert. Bei den gegebenen thermischen Verhältnissen der Präparation ergeben sich so nur bei der langen Integrationszeit sichtbare Abweichungen vom idealen Verlauf (siehe Abbildung 8.4).

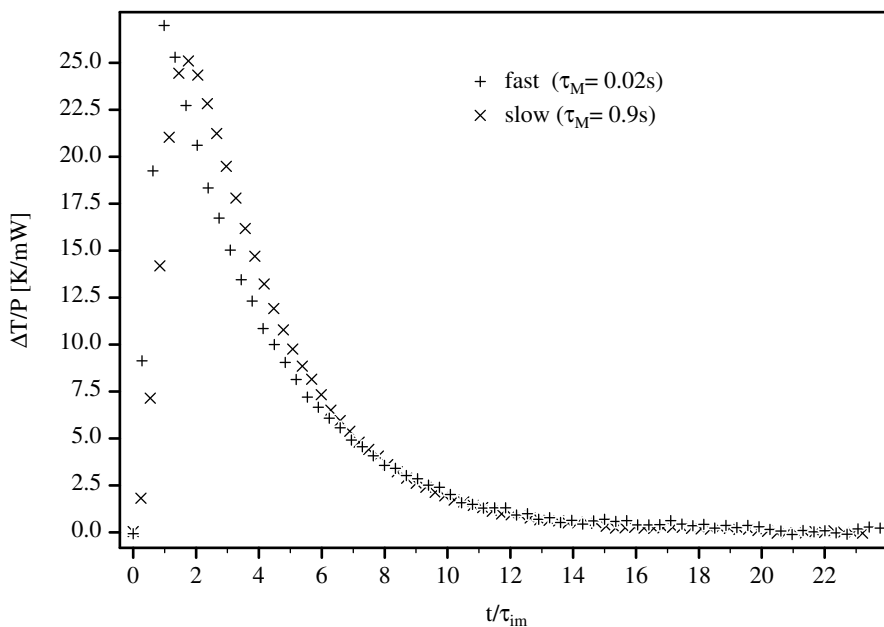


Abbildung 8.4: Vergleich der Relaxationsverläufe mit kurzer und langer Integrationszeit der Messbrücke

Das Experiment zeigt eindeutig, dass hier die Integration der Messbrücke den maßgeblichen Einfluss hat. Umgekehrt bedeutet das natürlich auch, dass das Thermometer recht gut an die Probe angekoppelt ist. Das gleiche gilt somit auch für den Heizer, der ja mit der gleichen Methode befestigt wurde wie das Thermometer.

¹³AVS 45, Elektroniikka Oy

8.4 Vergleich von AC- und Relaxationsmethode im Experiment

Zu Testzwecken wurde mit der vorliegenden Präparation bei dem Druckschritt von 0.5 GPa neben den Relaxationsmessungen auch eine Messung mit der AC-Methode durchgeführt, wobei als Messfrequenz über den gesamten Temperaturbereich 1 Hz gewählt wurde. In Abbildung 8.5 sind die Ergebnisse beider Methoden ins Verhältnis gesetzt worden.

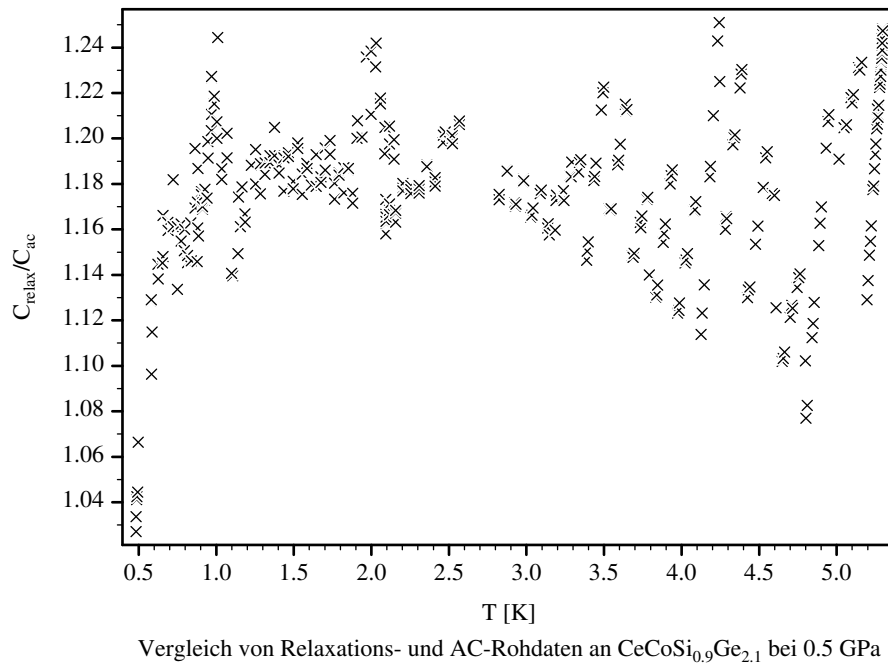


Abbildung 8.5: Verhältnis der nach den unterschiedlichen Messmethoden gewonnenen Probenkapazitäten

Die in dem Verlauf auftretenden Spitzen gehen auf die Messungen mit der AC-Methode zurück. Um einen Temperaturverlauf mit dieser Methode aufzunehmen, kann man in einem passenden Intervall schrittweise die Amplitude des Heizerstroms erhöhen, während die Temperatur der Druckzelle konstant gehalten wird. Da mit jedem Schritt die mit der Methode verbundene konstante Temperaturerhöhung angehoben wird, wird so die Proben temperatur durchgestimmt. Gleichzeitig vergrößert man aber auch das Temperaturintervall, für das die mittlere Wärmekapazität bestimmt wird. Sobald die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität stärker als mit der Potenz eins ansteigt, ist der Mittelwert für ein

kleines Temperaturintervall kleiner als der für ein großes. Man erhält also einen kleineren Wert für die Kapazität, wenn die Zelltemperatur sehr dicht an der Probertemperatur liegt und die Heizeramplitude klein ist, als im umgekehrten Fall. Die vorliegende Messung ist nicht mit höchster Präzision sondern mehr zeitoptimiert vorgenommen worden. Daher wurde der Punkt, ab dem das Temperaturbad hätte verschoben werden müssen, nicht immer genau abgepasst.

Die Genauigkeit der Messung genügt aber, um eine systematische Abweichung der Ergebnisse aufzudecken. Mit der vorliegenden Präparation ist bei Temperaturen oberhalb von etwa 1 K die mittels AC-Methode gemessene Wärmekapazität grundsätzlich 18 Prozent kleiner als der Wert aus der Relaxationsmessung. Die folgenden Ausführungen sind ein Versuch, diese Diskrepanz zu erklären. Da der gesamte experimentelle Messaufbau mehrfach geprüft wurde und die Präparation bei beiden Messmethoden identisch war, ist der Fehler in der Interpretation der Messergebnisse zu suchen.

8.4.1 Interpretation der Daten der AC-Methode

Die AC-Methode kann im Idealfall mit dem Modell von Sullivan und Seidel beschrieben werden. Das Plateau des Frequenzganges liegt genau bei 1 und auf dieser Grundlage kann die Kapazität der Probe berechnet werden [138].

Ungünstige thermische Verhältnisse, wie ein Abkoppeln von Heizer oder Thermometer oder thermische Nebenschlüsse dieser Messelemente zum Bad können dazu führen, dass das Plateau bei einem Wert kleiner als 1 zu liegen kommt. In einem solchen Fall würde die Wärmekapazität -fälschlicherweise- zu groß bestimmt wird, denn ein Teil der Wärmeenergie fließt ab, ohne die Probe zu heizen. Diese Effekte scheiden somit als Erklärung aus, da der gemessene Wert vergleichsweise zu klein ist.

Es gibt ein thermisches Modell von Velichkov, bei dem im Frequenzgang ein Plateau bei einem Wert größer als 1 auftreten kann [139]. Hierbei ist die Probe über ein Substrat an die Messelemente und das Bad gekoppelt. Bei passenden Frequenzen dringt die Wärmewelle nicht mehr in das Probenmaterial ein und nur das Substrat wird auf entsprechend höhere Werte geheizt. Die so gemessene Wärmekapazität beinhaltet dann aber auch kei-

ne Informationen über die Kapazität der Probe mehr. Im Frequenzgang ist dieser Bereich durch ein zweites Plateau charakterisiert. Im Frequenzbereich zwischen dem ersten Plateau (Messung der gesamten Kapazität) und diesem zweiten wird ein mit steigender Frequenz abnehmender Bruchteil der Probenkapazität mit der gesamten Wärmekapazität des Substrates gemessen. Da die Messfrequenz im vorliegenden Fall so gewählt ist, dass sie auf einem Plateau liegt, ist dieser Zwischenbereich also ausgeschlossen.

Wäre das Modell von Velichkov auf die vorliegende Präparation anzuwenden, würde eine zu kleine Wärmekapazität bedeuten, dass nur der Kupferzylinder bzw. der Kupferzylinder und das Indium vermessen worden wäre. Auch dieser Ansatz lässt sich mit den tatsächlichen Messergebnissen nicht in Einklang bringen, da bei beiden Methoden eindeutig die Temperaturabhängigkeit des Probenmaterials zu sehen ist.

Das Modell von Velichkov erklärt aber, unter welchen Umständen zu niedrige Messwerte mit der AC-Methode gewonnen werden, nämlich immer dann, wenn ein Teil der Präparation nicht so stark geheizt wird.

Es stellt sich also die Frage, ob in der vorliegenden Präparation solche Verhältnisse vorliegen können. Der Rand der Probe ist vom thermisch gut leitenden Kupferzylinder umgeben, auf dessen Boden der Heizer platziert ist. Das Innere des Zylinders ist mit dem in Indium eingebetteten Probenmaterial aufgefüllt, beide Metalle leiten deutlich schlechter. Aufgrund dieses thermischen Widerstandes ist es nun denkbar, dass beim Heizen der äußere Kupferzylinder stärker erwärmt wird als das Innere. Dies könnte innerhalb des Indium-Probenverbandes zu einer radialsymmetrischen Temperaturverteilung führen, die am Rand eine höhere Temperatur als in der Mitte aufweist. Eine genaue Berechnung des Temperaturprofils ist nicht möglich, da nicht nur die genauen thermischen Eigenschaften des Probenmaterials sowie seine Verteilung innerhalb des Gießlings unbekannt sind, es fehlen auch genauere Kenntnisse darüber, ob die Wärme nun vorwiegend durch das Diamantpulver oder die Zuleitungen abgeführt wird. Ohne eine wenigstens grobe Abschätzung dieser Randbedingungen lässt sich ein Erstellen der Temperaturverteilung nicht durchführen.

Allerdings können aus der gegebenen Symmetrie einige grundlegende Aussagen abgeleitet werden. Wie die Musterrechnungen in [143] zeigen, ist bei einem zylindersymmetrischen Problem immer eine Separation in einen radialen und einen axialen Verlauf möglich, und die

Beschreibung der Radialverteilung ist dabei immer durch die Besselfunktion nullter Ordnung $J_0(x)$ geprägt. Dafür spiegelt das Argument der Besselfunktion die Randbedingungen des Problems wider, und es wird außerdem durch die Temperaturleitfähigkeit mitbestimmt.

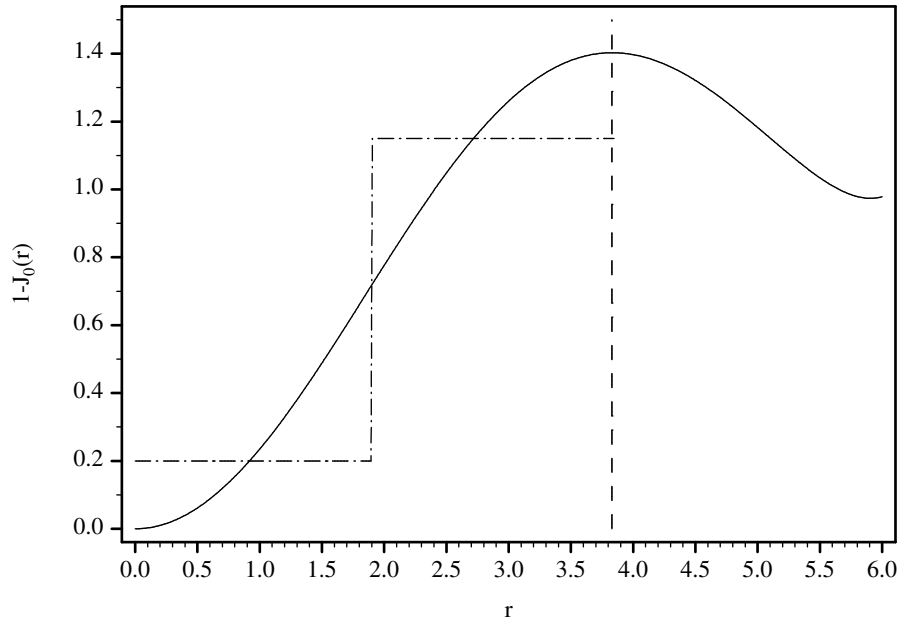


Abbildung 8.6: Verlauf von $1-J_0$ über einen skalierten Radius und ihre Annäherung durch eine Stufenfunktion als mögliches radiales Temperaturprofil des Gießlings

Der gesamte Verlauf der Besselfunktion oszilliert und überstreicht auch negative Bereiche. Da keine aktive Kühlung im Element auftritt, ist beides als vollständige Lösung des vorliegenden Problems nicht denkbar, könnte also bestenfalls in einer Linearkombination auftreten. Auch ist durch den Heizpuls vermutlich die Außenseite stärker geheizt, als der innere Kern des Zylinders. Die Funktion müsste also negiert werden. In Abbildung 8.6 ist so ein Verlauf dargestellt. Er illustriert, dass es innerhalb eines solchen Zylinders zu größeren Temperaturunterschieden kommen kann. Für die Präparation bedeutet dies, dass sie nicht mehr als quasi nulldimensional -also stets auf einheitlicher Temperatur- angesehen werden darf. Die Symmetrie legt dabei nah, dass der Temperaturgradient radial verläuft. Aufgrund der Randbedingungen wird das Maximum der Funktion am Rand des Zylinders liegen, welches in der Abbildung mit der gestrichelten Linie angedeutet ist.

Ein vereinfachtes thermisches Modell würde dann so aussehen, dass der gesamte Proben-

gießling durch zwei Elemente beschrieben würde: eine äußere Hülle, die ideal mit dem Heizer (hier dem Kupferzylinder) verbunden ist, sei mit einem Kontaktwiderstand R_{HP} an den Kern gekoppelt. Beide Elemente für sich sollen dann auf einheitlicher Temperatur sein. Die Besselfunktion wird also quasi mit einer Treppenfunktion angenähert (strichpunktierte Linie), wobei die Lage der Stufe nicht festgelegt zu werden braucht. Statt dessen beschreibt ein Fitparameter die gesamte Aufteilung des Probenmaterials zwischen Ring und Kern, so dass längs der Achse die Grenze auch unterschiedlich verlaufen und somit der Kern statt einem Zylinder auch einem Kegel gleichen könnte. Die folgende Darstellung (Abbildung 8.7) ist also nur eine mögliche Variante.

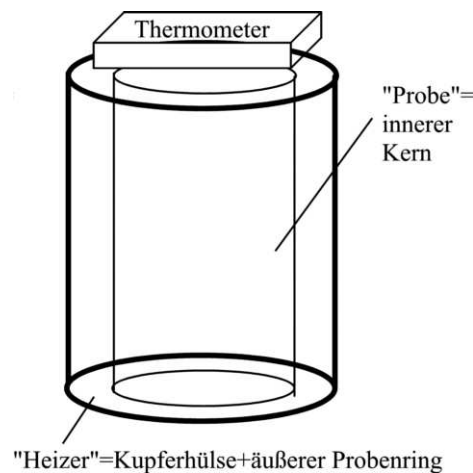


Abbildung 8.7: Fiktive Aufteilung des Probengießlings in eine äußere Hülle, die aufgrund der idealen Ankopplung den Heizer mit einschließt, und einen inneren Kern, der einen Kontaktwiderstand R_{HP} thermisch getrennt ist.

Um den Rechenaufwand zu verringern, soll außerdem der thermische Widerstand zwischen dem tatsächlichen Heizer und dem Kupfer nicht mit berücksichtigt werden. Dieser würde sich im wesentlichen in einer Phasenverschiebung bemerkbar machen, die sonstige Temperaturverteilung bliebe aber weitgehend unverändert. Die äußere Hülle besteht also aus dem Heizer, dem Kupferbecher und eines Teils des Proben-Indium-Gemisches. Vereinfachend wird dieses Element zukünftig nur als „Heizer“ bezeichnet. Schematisch sieht das vorgeschlagene thermische Modell also so aus:

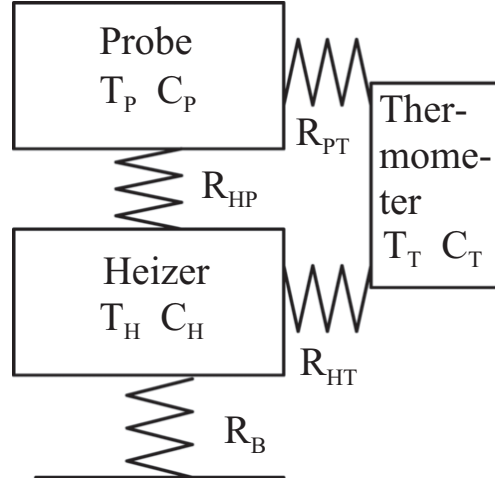


Abbildung 8.8: Schematisiertes thermisches Modell mit einer Probe (Kern) der Kapazität C_P und der Temperatur T_P , einem Heizer (äußere Hülle) der Kapazität C_H und der Temperatur T_H , einem Thermometer der Kapazität C_T und der Temperatur T_T und den zwischen den Elementen und zum Bad auftretenden thermischen Kontaktwiderständen R_{HP} , R_{PT} , R_{HT} und R_B .

Das für die Berechnung der Temperaturen der jeweiligen Elemente $T_{T/H/P}$ nötige DGLs-System und seine Lösung für eine mit der Frequenz ω sinusförmig schwingenden Heizleistung P ist im folgenden dargestellt.

$$C_T \frac{d}{dt} T_T = -\frac{T_T - T_P}{R_{TP}} - \frac{T_T - T_H}{R_{HT}} \quad (8.10)$$

$$C_H \frac{d}{dt} T_H = -\frac{T_H}{R_B} - \frac{T_H - T_P}{R_{HP}} + \frac{T_T - T_H}{R_{HT}} + P \quad (8.11)$$

$$C_P \frac{d}{dt} T_P = -\frac{T_P - T_H}{R_{HP}} - \frac{T_P - T_T}{R_{TP}} \quad (8.12)$$

Für den Frequenzgang ergibt sich:

$$K(\omega) = \omega R_B (C_H + C_P + C_T) \sqrt{\frac{C_P^2 \omega^2 R_{HP}^2 R_{TP}^2 + (R_{HP} + R_{HT} + R_{TP})^2}{\omega^6 a + \omega^4 b + \omega^2 d + (R_{HP} + R_{HT} + R_{TP})^2}} \quad (8.13)$$

$$a = C_H^2 C_P^2 C_T^2 R_B^2 R_{HP}^2 R_{HT}^2 R_{TP}^2 \quad (8.14)$$

$$\begin{aligned}
 b &= C_H^2 R_B^2 (C_P^2 R_{HP}^2 (R_{HT} + R_{TP})^2 + 2C_P C_T R_{HP}^2 R_{HT}^2 + C_T^2 R_{HT}^2 (R_{HP} + R_{TP})^2 \\
 &+ 2C_H C_P C_T R_B^2 R_{TP}^2 (C_P R_{HP}^2 + C_T R_{HT}^2) \\
 &+ C_P^2 C_T^2 R_{TP}^2 (R_B (R_{HP} + R_{HT}) + R_{HP} R_{HT})^2)
 \end{aligned} \tag{8.15}$$

$$\begin{aligned}
 d &= C_H^2 R_B^2 (R_{HP} + R_{HT} + R_{TP})^2 + 2C_H R_B^2 (C_P + C_T) (R_{HP} + R_{HT} + R_{TP})^2 \\
 &+ C_P^2 (R_B (R_{HP} + R_{HT} + R_{TP}) + R_{HP} (R_{HT} + R_{TP}))^2 \\
 &+ 2C_P C_T (R_B (R_{HP} + R_{HT} + R_{TP}) + R_{HP} R_{HT})^2 \\
 &+ C_T^2 (R_B (R_{HP} + R_{HT} + R_{TP}) + R_{HT} (R_{HP} + R_{TP}))^2
 \end{aligned} \tag{8.16}$$

Im Grenzfall $C_T = 0$ strebt der Frequenzgang für große Frequenzen gegen:

$$K(\omega) \approx \frac{C_P + C_H}{C_H} \frac{R_{TP}}{R_{HT} + R_{TP}} \tag{8.17}$$

Gemessen wird dann also die Kapazität:

$$C_{mess} = \frac{C_{ges}}{K(\omega)} = C_H \left(1 + \frac{R_{HT}}{R_{TP}} \right) \tag{8.18}$$

Im vorliegenden Modell ist die Annahme gemacht, dass der Probengießling radial in zwei Teile zerfällt. Für die unterschiedliche Kopplung dieser beiden Teile mit dem Thermometer ist dann aber im wesentlichen das Verhältnis der Kontaktflächen A_{TP} und A_{HT} wichtig. Es kann näherungsweise angenommen werden, dass gilt:

$$\frac{A_{TP}}{A_{HT}} \approx \frac{R_{HT}}{R_{TP}} \approx \frac{C_P}{C_H} \tag{8.19}$$

Somit ergibt sich für die gemessene Kapazität:

$$C_{mess} \approx (C_H + C_P) = C_{ges}, \tag{8.20}$$

was dem Idealfall entspricht.

Da bei der Präparation aber keine idealen Bedingungen herrschen, weil das Thermometer nicht radialsymmetrisch ist und außerdem kleine Unterschiede z.B. in Form von Oberflächenrauigkeiten, mangelnde Haftung des Klebers etc. vorliegen, kommt es zu einer

Verschiebung dieses Kontaktwiderstandsverhältnisses. Dies soll durch die Einführung eines Parameters y , der das Verhältnis der Relaxationszeiten von Heizer zum Thermometer bzw. Probe zum Thermometer bildet, beschrieben werden, also:

$$\frac{R_{HT}}{R_{TP}} = y \frac{C_P}{C_H} \quad (8.21)$$

und damit

$$C_{mess} = (C_H + yC_P) = C_{ges} + (y - 1)C_P. \quad (8.22)$$

Je nach dem, ob nun die „Probe“ (also der Kern) im Verhältnis besser an das Thermometer gekoppelt ist ($y > 1$) als der „Heizer“ ($y < 1$), ist die im Grenzwert gemessene Wärmekapazität also zu groß oder zu klein.

Bei der tatsächlichen Messung, bei der die Kapazität des Thermometers eben nicht verschwindet, ist natürlich nach wie vor der Wert von $K(\omega)$ im Maximum entscheidend. Die Einführung des Parameters y geschieht daher nur, um bei den vielen beim Fitten zu erwartenden Parametersätzen von unterschiedlichen Nebenminima, die Auswahl plausibel einschränken zu können. Der Wert für y sollte in der Größenordnung von 1 liegen. Wäre er deutlich größer, müsste der Kern der Probe eben auch deutlich besser an das Thermometer angekoppelt sein, als der äußere Ring, was aufgrund der Präparation möglich erscheint, aber nicht zu einem extremen Abweichen führen sollte. Der umgekehrte Fall ist dagegen unwahrscheinlich, ließe sich aber in Grenzen mit der Zusammensetzung der Elemente erklären. Die auf das Volumen gezogene Wärmekapazität des Heizers ist vermutlich kleiner, als die der Probe, da der Heizer zum Teil aus Kupfer besteht, welches eine deutlich niedrigere spezifische Wärme als das Probenmaterial aufweist. Außerdem ist die Verteilung von Probenmaterial und Indium inhomogen, wobei die Aufteilung auf Kern und Hülle aber unbekannt ist.

Aus technischen Gründen ist es schwer möglich einen Frequenzgang aufzunehmen, der mehr als zwei Dekaden überstreicht, d.h. der Informationsgehalt über die verschiedenen Kontaktwiderstände etc. ist relativ klein. Deshalb soll neben dem Frequenzgang auch der Relaxationsverlauf mit den gleichen Modellvorstellungen berechnet und dann ein gemein-

sames Anpassen an die Messwerte durchgeführt werden.

8.4.2 Neues thermisches Modell in der Relaxationsmethode

Für die Berechnung des Relaxationsverlaufs wird natürlich das gleiche DGLs-System benutzt, wie für den Frequenzgang, jedoch mit dem Unterschied, dass die Heizleistung P nicht periodisch oszilliert, sondern während des Impulses einen konstanten Wert hat und nach der Impulsdauer τ_{im} Null ist.

Da in diesem Fall nicht die stationäre Lösung sondern der Einschwingvorgang berechnet werden muss, ist eine weitere Näherung vorgenommen worden. Und zwar wird angenommen, dass die Temperaturen von „Heizer“ und „Probe“ nicht von der Temperatur des Thermometers abhängen. Diese Annahme ist legitim, weil die Kapazität des Thermometers sehr klein und damit sein Einfluss auf die Energieströme sehr gering ist.

Mit dieser Näherung zerfällt das System in eines mit zwei gekoppelten DGLen und eine davon unabhängige. Führt man desweiteren die Relaxationszeiten der Elemente ein $\tau_{TH} = R_{HT}C_T$, $\tau_{TP} = R_{TP}C_T$, $\tau_P = R_{HP}C_P$, $\tau_H = R_B C_H$, ist zunächst folgendes System zu lösen:

$$\frac{d}{dt}T_H = -\frac{T_H}{\tau_H} + \frac{C_P(T_P - T_H)}{C_H\tau_P} + \frac{P}{C_H} \quad (8.23)$$

$$\frac{d}{dt}T_P = -\frac{T_H - T_P}{\tau_P} \quad (8.24)$$

Durch Einsetzen erhält man daraus eine lineare DGL zweiter Ordnung für die Temperatur der „Probe“ (Umgebungstemperatur als additive Konstante weggelassen). Die Lösung dieser Gleichung für $t < \tau_{im}$ (während des Pulses) lautet:

$$T_P(t) = a_1 e^{t/\tau_1} + a_2 e^{t/\tau_2} + k \quad (8.25)$$

mit

$$\tau_{1/2} = \frac{\pm w - C_H(\tau_H + \tau_P) - C_P\tau_H}{2C_H} \quad (8.26)$$

und

$$w = \sqrt{C_H^2(\tau_H - \tau_P)^2 + 2C_H C_P \tau_H(\tau_H + \tau_P) + C_P^2 \tau_H^2} \quad (8.27)$$

und

$$k = P \frac{\tau_H}{C_H} \quad (8.28)$$

Für den Temperaturverlauf des „Heizers“ ergibt sich:

$$T_H(t) = a_1 \left(1 + \frac{\tau_P}{\tau_1}\right) e^{t/\tau_1} + a_2 \left(1 + \frac{\tau_P}{\tau_2}\right) e^{t/\tau_2} + k \quad (8.29)$$

Die Konstanten a_1 und a_2 werden durch die Anfangstemperaturen von „Heizer“ und „Probe“ bestimmt. Mit der Annahme, dass beide zum Zeitpunkt $t = 0$ Badtemperatur haben, erhält man:

$$a_1 = P \frac{\tau_H(C_H(\tau_H + \tau_P) + C_P\tau_H - w)}{2C_Hw} \quad (8.30)$$

$$a_2 = -P \frac{\tau_H(C_H(\tau_H + \tau_P) + C_P\tau_H + w)}{2C_Hw} \quad (8.31)$$

Mit Hilfe dieser Ergebnisse lässt sich nun die DGL für die Temperatur des Thermometers lösen:

$$\frac{d}{dt}T_T + T_T \left(\frac{1}{\tau_{TH}} + \frac{1}{\tau_{TP}}\right) = \frac{T_H(t)}{\tau_{TH}} + \frac{T_P(t)}{\tau_{TP}} \quad (8.32)$$

$$T_T(t) = F(t)e^{-t(1/\tau_{TH}+1/\tau_{TP})} \quad (8.33)$$

$$\frac{d}{dt}F(t) = \left(\frac{T_H(t)}{\tau_{TH}} + \frac{T_P(t)}{\tau_{TP}}\right) e^{t(1/\tau_{TH}+1/\tau_{TP})} \quad (8.34)$$

Da die Temperatur des Thermometers zu Beginn des Pulses ebenfalls Badtemperatur sein soll, ist die Integrationskonstante so zu wählen, dass $T_T(0) = 0$ gilt. Für den Temperaturverlauf des Thermometers während des Pulses ergibt sich schließlich:

$$\begin{aligned} T_T(t) &= \frac{a_1(\tau_1(\tau_{TH} + \tau_{TP}) + \tau_P\tau_{TP})}{\tau_1(\tau_{TH} + \tau_{TP}) + \tau_{TH}\tau_{TP}} \left(e^{t/\tau_1} - e^{-t(1/\tau_{TH}+1/\tau_{TP})}\right) \\ &+ \frac{a_2(\tau_2(\tau_{TH} + \tau_{TP}) + \tau_P\tau_{TP})}{\tau_2(\tau_{TH} + \tau_{TP}) + \tau_{TH}\tau_{TP}} \left(e^{t/\tau_2} - e^{-t(1/\tau_{TH}+1/\tau_{TP})}\right) \\ &+ k \left(1 - e^{-t(1/\tau_{TH}+1/\tau_{TP})}\right) \end{aligned} \quad (8.35)$$

Für den Relaxationsverlauf nach Abschalten des Pulses ist für „Probe“ und „Heizer“ nur noch das homogene DGLs-System zu lösen:

$$T_P(t) = b_1 e^{(t-\tau_{im})/\tau_1} + b_2 e^{(t-\tau_{im})/\tau_2} \quad (8.36)$$

$$T_H(t) = b_1 \left(1 + \frac{\tau_P}{\tau_1}\right) e^{(t-\tau_{im})/\tau_1} + b_2 \left(1 + \frac{\tau_P}{\tau_2}\right) e^{(t-\tau_{im})/\tau_2} \quad (8.37)$$

Die Koeffizienten ergeben sich aus den Anfangsbedingungen $T_P(\tau_{im}) := T_{PI}$ und $T_H(\tau_{im}) := T_{HI}$, also:

$$b_1 = \frac{\tau_1}{\tau_P(\tau_1 - \tau_2)} (T_{PI}(\tau_P + \tau_2) - T_{HI}\tau_2) \quad (8.38)$$

$$b_2 = \frac{\tau_2}{\tau_P(\tau_1 - \tau_2)} (-T_{PI}(\tau_P + \tau_1) + T_{HI}\tau_1) \quad (8.39)$$

Auf bekannte Weise kann nun der Relaxationsverlauf vom Thermometer nach dem Heizpuls bestimmt werden (mit $T_T(\tau_{im}) =: T_{TI}$):

$$\begin{aligned} T_T(t) &= \frac{b_1(\tau_1(\tau_{TH} + \tau_{TP}) + \tau_P\tau_{TP})}{\tau_1(\tau_{TH} + \tau_{TP}) + \tau_{TH}\tau_{TP}} \left(e^{(t-\tau_{im})/\tau_1} - e^{-(t-\tau_{im})(1/\tau_{TH} + 1/\tau_{TP})} \right) \\ &+ \frac{b_2(\tau_2(\tau_{TH} + \tau_{TP}) + \tau_P\tau_{TP})}{\tau_2(\tau_{TH} + \tau_{TP}) + \tau_{TH}\tau_{TP}} \left(e^{(t-\tau_{im})/\tau_2} - e^{-(t-\tau_{im})(1/\tau_{TH} + 1/\tau_{TP})} \right) \\ &+ T_{TI} \end{aligned} \quad (8.40)$$

Damit liegen alle zum Fitten nötigen Funktionen vor. Für das Anpassen des Relaxationsverlaufs muss allerdings ein künstlicher Verlauf aus den Messdaten generiert werden, da die Messwerte selbst durch die Integration der Widerstandsmessbrücke verschmiert sind.

Bei der Auswertung der Daten wird so vorgegangen, dass ein idealer Relaxationsverlauf, der durch die Integration entsprechend verändert ist, angefitet wird und so die Daten (C_{ges} und $\tau_{id} = C_{ges}R_B$) berechnet werden können. Da diese Anpassung sehr gut passt und auch die so ermittelte Integrationszeit mit den Angaben des Brückenherstellers gut übereinstimmt, wird für das Fitten des hier vorgestellten thermischen Modells der ideale Relaxationsverlauf erzeugt, der sich nach der Auswertung der Daten ergeben hat. Die Parameter selbst (C_{ges} oder R_B) werden aber nicht übernommen, sondern dienen nur als Anfangswerte.

Es ist ein Frequenzgang mit passendem Relaxationsverlauf bei 4.4 K und einer bei 2.4 K untersucht worden. Der Parameter k_0 liefert dabei den Wert, mit dem die auf das Maximum normierten Messwerte des Frequenzgangs multipliziert werden müssen, damit sie auf die Theoriekurve passen. $1/k_0$ ist dann der tatsächliche Wert des sonst als 1 angenommenen Maximums. Dieser Wert wird nur im Frequenzgang angepasst, alle anderen Parameter

werden gleichzeitig mit Frequenzgang und Relaxationsverlauf gefittet. Die gefundenen Fitparameter lauten:

Paramter	bei 4.4 K	bei 2.4 K	Einheit
$1/k_0$	$1/9.4000000000E-0001=1.064$	$1/9.34753722727381E-0001=1.07$	
C_T	$4.39278390534237E-0009$	$8.58419945062283E-0010$	J/ K
C_P	$4.85867342734663E-0005$	$2.08374699206188E-0005$	J/ K
C_{ges}	$1.11000000000000E-4$	$4.80000000000000E-0005$	J/ K
R_{HP}	$1.97231903397378E+0006$	$1.08199170019773E+0007$	K/W
R_{HT}	$1.15359431632526E+0006$	$2.63514006681226E+0006$	K/W
y	1.92545564800563	2.00000000000000	
R_B	$3.06725147022546E+0004$	$1.63853550019920E+0005$	K/W

Die Güte des Fits lässt sich am sinnvollsten durch die Darstellung der relativen Abweichung der jeweiligen Fitfunktion von den Messwerten abbilden. Bei der Anpassung des Frequenzganges (Abbildungen 8.9) und 8.10 geht dies problemlos, beim Relaxationsverlauf (Abbildungen 8.11 und 8.12) sind dabei aber zwei Dinge zu berücksichtigen. Zum einen sind hier nicht die Messdaten sondern die Stützpunkte eines rechnerisch, aus den Parametern der echten Daten generierten Temperaturverlaufes angefitet worden, die Abweichung ist also sicher nicht statistisch gestreut. Aus diesem Grund ist in den Plot außerdem die Abweichung der tatsächlichen Messwerte von der im Auswertprogramm eingesetzten Funktion (idealer Puls mit Brückenintegration) aufgenommen. Zum anderen wird die Abweichung auf die Temperaturamplitude normiert. Da diese sich aber am Beginn und am Ende des Pulses dem Wert null annähert, werden in diesen Bereichen auch Fehler stärker herausgestellt. Zu Vergleichszwecken sind in allen Darstellungen im Inset außerdem die Stützstellen für den Fit selbst noch einmal dargestellt. Aus Stabilitätsgründen konnten die Daten für den Relaxationsverlauf allerdings nur bis zu einer Dauer von 10 s angefitet werden.

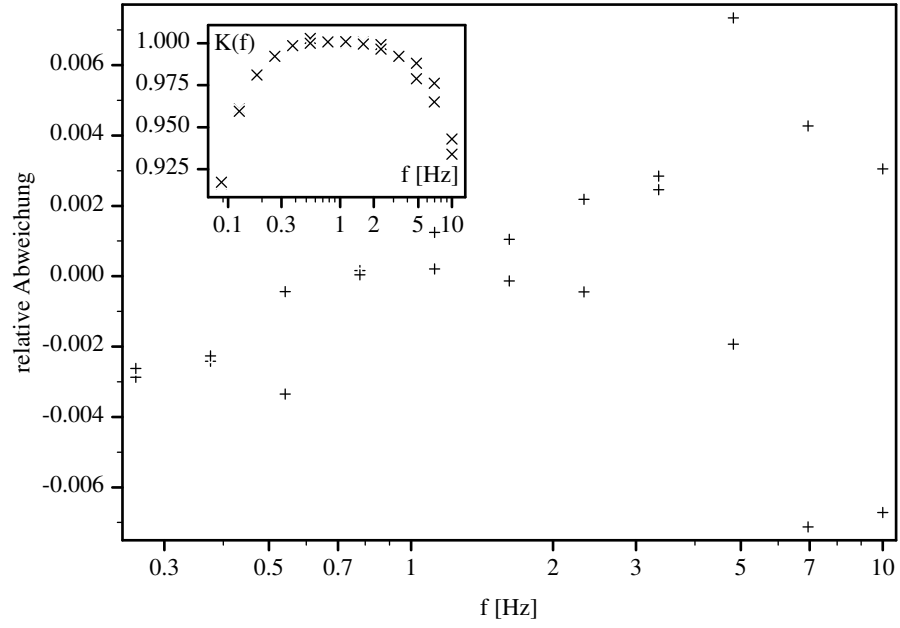


Abbildung 8.9: Fit des Frequenzganges bei 4.4 K

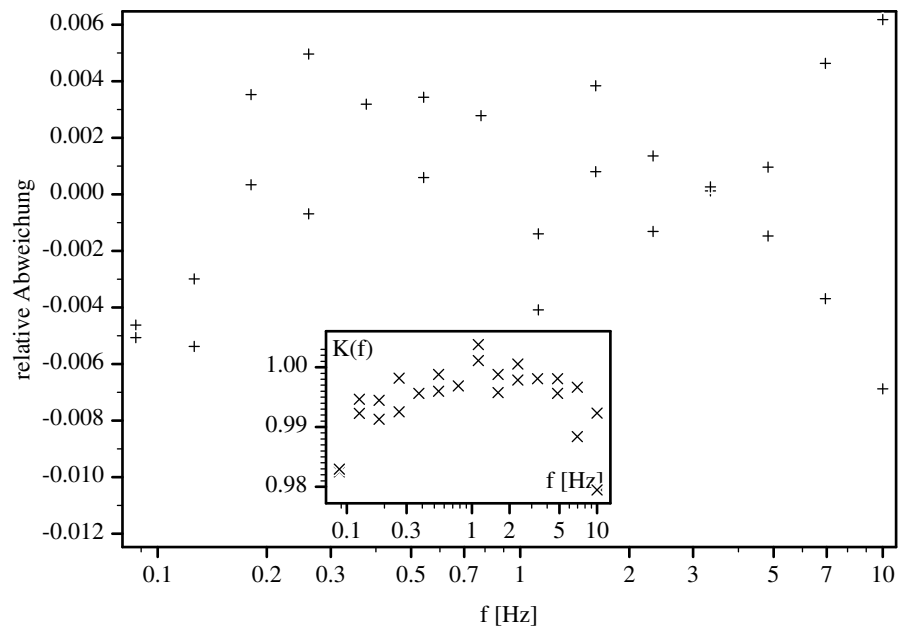


Abbildung 8.10: Fit des Frequenzganges bei 2.4 K

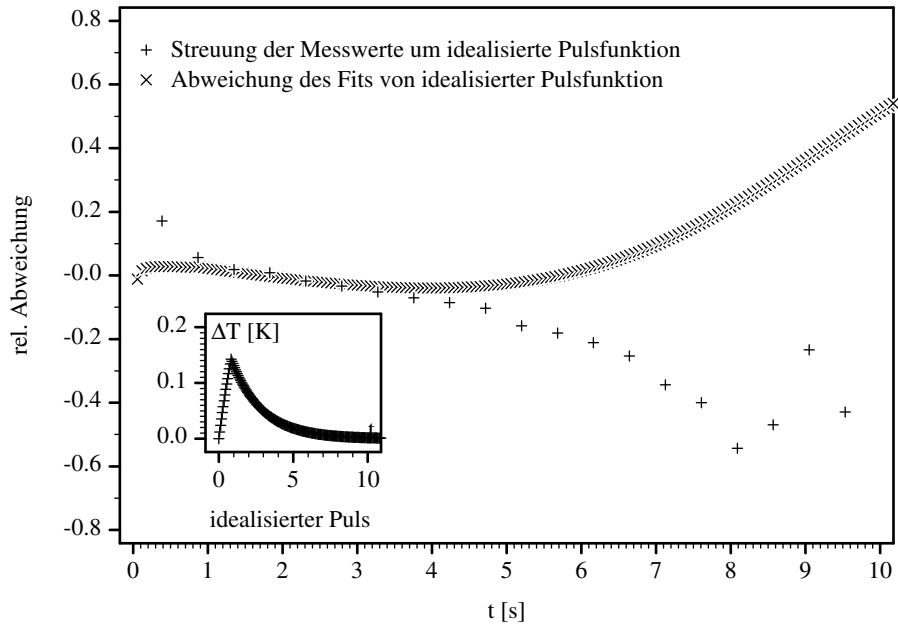


Abbildung 8.11: Anpassung des erweiterten thermischen Modells bei 4.4 K an die Relaxationsdaten

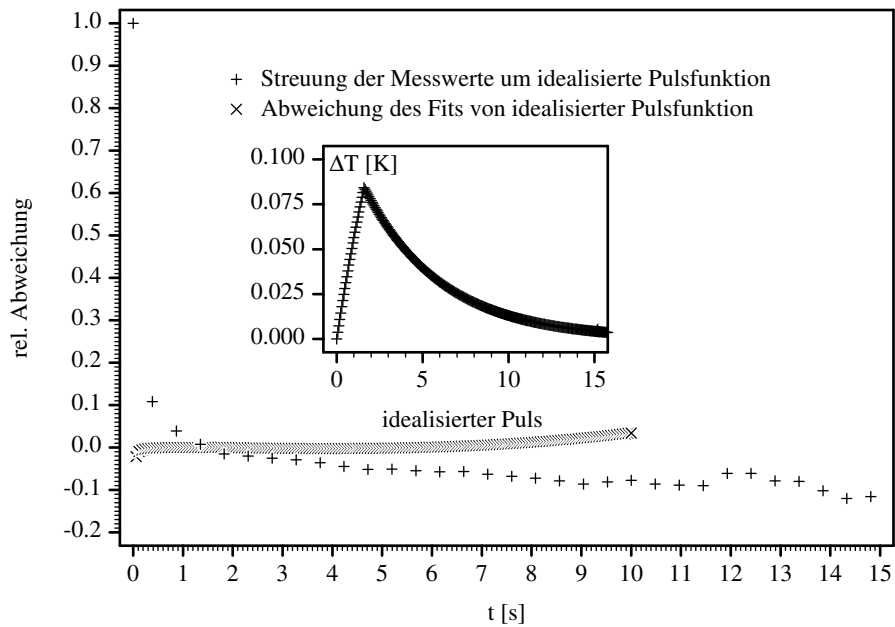


Abbildung 8.12: Anpassung des erweiterten thermischen Modells bei 2.4 K an die Relaxationsdaten

Offensichtlich sind die beiden Frequenzgänge durch die Fitfunktion mit den gefunden Parametern sehr gut beschrieben. Die Abweichung liegt bei beiden Temperaturen unter einem Prozent. Ähnlich verhält es sich mit den Relaxationsdaten. Auch hier sind die Abweichungen vom Fit in der Regel sehr viel kleiner, als die Abweichungen der realen Messwerte vom funktionellen Verlauf des idealen Pulses (unter Berücksichtigung der Brückenintegration). Die Rechtfertigung dieses thermischen Modells ergibt sich erst in der Kombination von AC- und Relaxationsmessung unter der Forderung, dass die Probe selbst nur einen von der Messmethode unabhängigen Wert für die spezifische Wärme liefern kann. Mit jeder Methode für sich wäre es nicht einmal möglich, eine fehlerhafte Messung überhaupt festzustellen.

Es sei jedoch auch angemerkt, dass die Qualitätsfunktion viele lokale Minima aufweist, so dass auch andere Parametersätze zu ähnlich guten Ergebnissen führen. Die hier vorgestellten Sätze haben aber den Vorzug, dass sie gut mit den Messergebnissen zusammenpassen, nämlich dass die AC-Messung etwa 6-7 Prozent zu niedrig und die Relaxationsmessung etwa 10 Prozent zu hoch liegt. Außerdem passt die Größenordnung vom thermischen Widerstand innerhalb des Gießlings R_{HP} mit der von Schubert ermittelten thermischen Leitfähigkeit von CePd_2Al_3 zusammen [144]. Dies sei durch eine Abschätzung gezeigt:

Zur Aufstellung des thermischen Modells war der Gießling fiktiv in einen Kern und eine Hülle zerlegt worden. Damit sollte der radial über die Probe abfallende Temperaturgradient mit einem Temperaturunterschied zwischen zwei Kontaktflächen angenähert werden. Der thermische Widerstand zwischen diesen Kontaktflächen ist also im realen System der Widerstand innerhalb des Gießlings zwischen den beiden Orten, an denen die tatsächliche Temperaturverteilung den Wert der Stufenfunktion hat.

Der thermische Widerstand eines Hohlzylinders der Dicke d und der Höhe h entspricht etwa (bei genügend großem Radius R) dem Widerstand eines Quaders der Dicke d , der Breite $2\pi R$ und der Höhe h . Bei bekannter thermischer Leitfähigkeit λ kann mit Hilfe des Fourierschen Gesetzes für den Wärmestrom $q = \lambda \frac{\Delta T}{d}$ der sich daraus ergebende Kontaktwiderstand berechnet werden:

$$R_{HP} = \frac{\Delta T}{qA} \approx \frac{d}{2\pi\lambda R h} \quad (8.41)$$

Bzw. bei bekanntem Widerstand kann die thermische Leitfähigkeit abgeschätzt werden. Im vorliegenden Fall (siehe Fitkoeffizienten: $C_P \approx C_H$) ist die Dicke des Hohlzylinders etwa $R/2$, also

$$\lambda \approx \frac{1}{4\pi R_{HP} h} \quad (8.42)$$

Mit den Fitparametern bei 2.4 K und der Zylinderhöhe $h = 2$ mm erhält man eine mittlere Wärmeleitfähigkeit für das Gemisch aus Probenmaterial und Indium von:

$$\lambda(2.4\text{K}) \approx 10^{-6} \text{ W/mK} \text{ und } \lambda(4.4\text{K}) \approx 2 * 10^{-5} \text{ W/mK}.$$

Die Abnahme zu tiefen Temperaturen spiegelt dabei vermutlich den Übergang zur Supraleitung im Indium wider.

Aus der Arbeit von Schubert erhält man für die Wärmeleitfähigkeit von einem $CePd_2Al_3$ -Einkristall bei 2.1 K: $\lambda \approx 3 * 10^{-4} \text{ W/mK}$. Da dieser Wert ebenfalls aus dem Anfiten eines thermischen Modells an Messdaten gewonnen wurde, ist ein systematischer Fehler nicht ausgeschlossen. Es erscheint zwar plausibel, dass die Wärmeleitfähigkeit eines Einkristalls größer ist als die von Polykristallen. Dafür sind die Polykristalle von thermisch sehr viel besser leitendem Indium umgeben. Berücksichtigt man, wie grob das hier vorgestellte Modell die realen thermischen Verhältnisse nähert, überrascht diese Abweichung weniger.

Die Fitkoeffizienten zeigen auch, dass die geringere Abweichung der AC-Methode auf das frühzeitige thermische Abkoppeln des Thermometers bei hohen Frequenzen zurückzuführen ist. Wäre das Thermometer ideal - also ohne thermischen Widerstand - am Gießling befestigt, so läge die Abweichung nach (8.22) bei mindestens 20 %. Dieser Effekt führt sogar dazu, dass mit der AC-Methode bei tieferen Temperaturen höhere Messwerte als mit der Relaxationsmethode ermittelt werden. Dieses frühere Abkoppeln bei tieferen Temperaturen ist im Vergleich der Frequenzgänge direkt zu erkennen (Abbildung 8.13. Es zeigt sich außerdem, dass bei tieferen Temperaturen die ideale Messfrequenz zu niedrigeren Frequenzen verschoben ist.

Korrigiert man die mit der Relaxationsmethode gemessenen Werte um die aus diesem Modell als systematischen Fehler erhaltenen 10 %, so ergibt sich auch im Vergleich mit den Messungen von Eom et al. ein sehr stimmiges Bild [107].

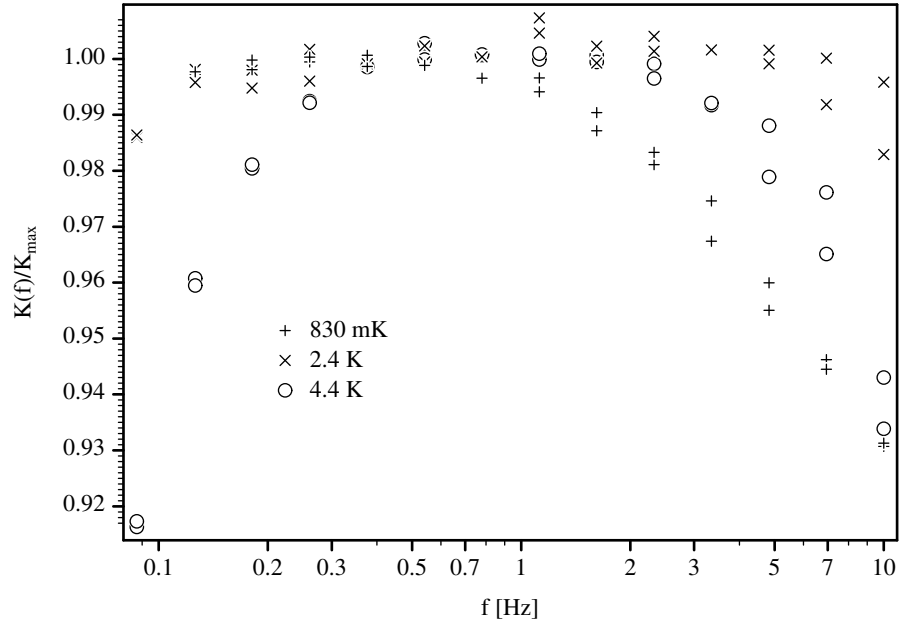


Abbildung 8.13: Frequenzgänge bei verschiedenen Temperaturen

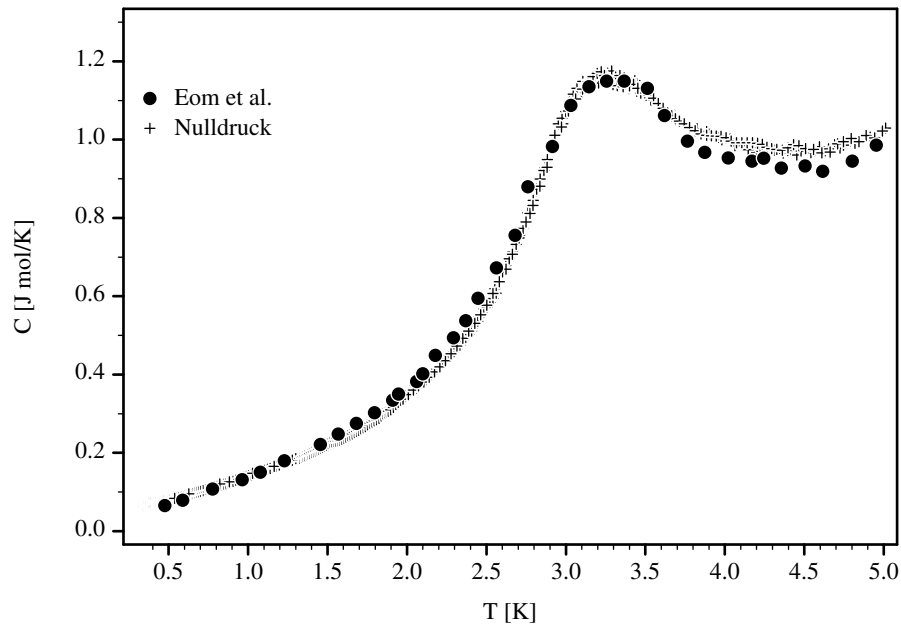


Abbildung 8.14: Spezifische Wärme von $CeCoGe_{0.9}Si_{2.1}$ bei Nulldruck um 10 Prozent korrigiert im Vergleich zu den Daten von Eom et al. [107]

8.5 Experimenteller Aufbau

Der messtechnische Aufbau für die AC-Kalorimetrie wurde weitgehend von meinen Vorgängern übernommen [136]. Es konnte allerdings auf eine Umschaltелеlektronik verzichtet werden, da drei Lock-In- Verstärker¹⁴ zur Verfügung standen. Damit ergab sich folgende Messkonfiguration:

Der erste Lock-In-Verstärker, der das Heizsignal erzeugt und damit die Referenzfrequenz vorgibt, dient zur Messung der über dem Probenheizer abfallenden Spannung U_H . Der durch den Heizer fließende Strom I_H wird mit dem zweiten Lock-In-Verstärker als Spannungsabfall über einer Präzisionswiderstandsdekade gemessen. Das dritte Gerät dient zur Bestimmung der in der Probe induzierten Temperaturoszillation und misst daher die Spannungsamplitude am Probenthermometer U_{AC} . Da die Wechselheizung auch eine zeitlich konstante Temperaturerhöhung der Probe bewirkt, wird über dem Probenthermometer mit Hilfe einer batteriebetriebenen Konstantstromquelle¹⁵ ein DC-Spannungsabfall U_{Probe} erzeugt und mit einem Nanovoltmeter¹⁶ aufgenommen. Die Stärke dieser Quelle I_{Probe} wird mit einem Digitalvoltmeter¹⁷ ermittelt, so dass der aktuelle Widerstand des Probenthermometers und damit der Temperaturhub berechnet werden kann, sobald das Probenthermometer kalibriert ist. Dazu wird der Widerstand des als Referenz dienenden Germanium-Thermometers mit einer digitalen Messbücke¹⁸ bestimmt.

Für die Relaxationsmessungen konnte im wesentlichen der von Neemann [133] aufgebaute Messstand übernommen werden. Der nötige Heizpuls wird hierbei mit einer Stromquelle¹⁹ erzeugt, die Heizspannung gleichzeitig wieder mit dem Nanovoltmeter bestimmt. Bei sehr kurzen Heizpulsen (<1.5 s) reicht die Zeit nicht, um mehrere Spannungsmessungen vorzunehmen. Dafür wird in solchen Fällen nach der eigentlichen Pulsmessung ein längerer Heizpuls mit einer geringeren Stromstärke generiert. Das Nachlagern dieser Messung an die Aufnahme der Messpunkte bei einer festen Temperatur hat den Vorteil, dass die durch

¹⁴alle Stanford, SR 810 DSP

¹⁵Eigenbau

¹⁶Keithley 182 SDVM

¹⁷HP 34401A

¹⁸Lakeshore, 340 Temperature Controller

¹⁹Knick DC-Calibrator J 152

den zusätzlichen Heizpuls verursachten Temperaturerhöhungen während des Anfahrens des nächsten Temperaturpunktes relaxieren können.

Die Höhe der Stromstärke für den ersten Heizpuls bemisst sich nach dem gewünschten Temperaturhub, ΔT . Bei den vorliegenden Messdaten wurde stets eine Höhe von 4% der Badtemperatur gewählt, was einen guten Kompromiss zwischen einer aussagekräftigen Auflösung auf der einen und dem Rauschen im Temperaturverlauf auf der anderen Seite darstellte. Der durch diesen Heizpuls im Proben-thermometer induzierte Widerstandsverlauf wird über eine Widerstandsmessbrücke²⁰ mit einem mit Messwertspeicher versehenen Digitalmultimeter²¹ aufgenommen und anschließend an den Computer übermittelt. Die vermessene Zeitspanne beträgt dabei neben der Pulslänge das 7-fache der äußeren Relaxationszeit der Probe, mindestens aber 30 s. Nach dieser Spanne ist die Temperaturamplitude auf unter ein Promille abgeklungen, so dass praktisch Badtemperatur erreicht ist. Um eine automatisierte Messung zu erreichen, wird in dem von Neemann entwickelten Messprogramm eine einfache Auswertung dieses Relaxationsverlaufes vorgenommen und hieraus auf die Parameter für den folgenden Messpunkt (Stromstärke, Impulsdauer, Messdauer) extrapoliert. Aus diesem Grund ist auch die Impulsdauer des Heizpulses an die Länge der äußeren Relaxationszeit anzupassen. Zwar wird in der späteren Auswertung der Einfluss eines im Verhältnis zu langen Pulses mit berücksichtigt, bei der groben Auswertung im Messprogramm würde das frühzeitige Abfließen der Energie aber zu einer falschen Extrapolation führen.

Bei der ersten Messreihe war das als Referenz dienende Germaniumthermometer mit einer AVS 45-Widerstandsbrücke vermessen worden. Die anschließende Kalibrierung des Proben-thermometers zeigte jedoch, dass sich in den Kalibrierdaten des Germaniumthermometers die Messbereichsumschaltung der seinerzeit verwendeten Brücke²² in Form einer Erwärmung des Thermometers niedergeschlagen hatte. Um den Widerstand von 4000 Ω des Referenzthermometers (dem Umschaltbereich der Brücke), was einer Temperatur von 3.4 K entspricht, machte sich bei jedem Versuch, die Fitfunktion des Proben-thermometers an die Messdaten anzupassen, eine systematische Abweichung bemerkbar. Um diesen Ef-

²⁰AVS 45, RV-Electroniikka Oy, Finnland

²¹Keithley 2700 DMM

²²vermutlich ebenfalls AVS 45

fekt nicht zu verstärken, sondern mit Hilfe der Kalibrierfunktion des Probenthermometers eine Abschwächung durch die Mittelung zu erreichen, wurden die Widerstandsdaten des Germaniumthermometers mit dem Temperaturregler von Lakeshore²³ aufgenommen.

Für die anschließenden Messungen im magnetischen Feld ist außerdem die Stromquelle²⁴ an einen supraleitenden Magneten²⁵ angeschlossen worden.

Bei der Druckbestimmung kann die Verschiebung des supraleitenden Übergangs vom Einbettmedium Indium herangezogen werden. Die eingebaute einfache Spule ermöglicht eine AC-Suszeptibilitätsmessung in Selbsterregung, d.h. Erreger und Pickup-Spule sind in diesem Fall identisch. Deshalb ist hier der gleiche Messstand, wie für die anderen Suszeptibilitätsmessungen zum Einsatz gekommen, jedoch wurde der Widerstand des Probenthermometers weiterhin mit der AVS 45 bestimmt und die Elemente am ³He-Topf wurden zum Regeln der Temperatur genutzt.

8.6 Auswertung der Messergebnisse

Die so gewonnenen Temperaturverläufe müssen nun jeder für sich durch Variation der Parameter τ und τ_M an den theoretischen Verlauf angefitet werden. Als Theoriekurve wurde der Relaxationsverlauf des einfachen Systems (Heizer und Thermometer ideal an immer intern thermalisierter Probe gekoppelt) unter Einbeziehung der Brückenintegration gewählt. Der in den obigen Betrachtungen gefundene Temperaturverlauf (8.35) und (8.40) ist zu kompliziert und von zu vielen Parametern abhängig, um ihn zunächst um die Integration der Brücke zu korrigieren und dann als Fitfunktion einzusetzen. Statt dessen veranlasst das Ergebnis aus dem Vergleich der AC- und der Relaxationsmethode alle hier in dieser Arbeit vorgestellten Messwerte der spezifischen Wärme um 10 % zu korrigieren.

Nachdem so die Kapazität des gesamten Gießlings bestimmt ist, müssen die Anteile, die nicht zum Probenmaterial gehören, abgezogen werden. Dies geschieht für Indium und Kupfer mit Hilfe von Literaturdaten [145],[146], wobei im Fall des Indiums die Druck- und

²³Lakeshore 340, Temperature Controller

²⁴FUG NTN 350M-12.5

²⁵Eigenbau des Instituts

Magnetfeldabhängigkeit des supraleitenden Sprunges durch die Rutgersformel erfasst wird [147]. Alle weiteren Beiträge können vernachlässigt werden, weil entweder der Massenanteil sehr gering ist (Kleber) oder die spezifische Wärme sehr klein (Thermometer, Heizer [148], Zuleitungen).

Welche Genauigkeit mit dieser Methode erzielt werden konnte, sollen die folgenden Ausführungen zeigen. Wie schon weiter oben bemerkt, ergaben sich Probleme bei der Kalibrierung des Probenthermometers. Gewöhnlich kann die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes von SMD-Widerständen mit folgender Funktion angefitet werden:

$$\ln(R) = \sum_{i=1}^{Ordng.} c_i \ln(T)^i$$

Die Wahl der Ordnung richtet sich zum einen nach dem Bestreben, eine möglichst geringe Abweichung der Messdaten von der Funktion zu erzielen. Zum anderen ergeben sich aber bei sehr hohen Ordnungen Funktionen, die Schwingungen aufweisen. Auch wenn diese Fitfunktion nicht physikalischen Ursprungs ist, so hat die Erfahrung aber doch gezeigt, dass die Widerstandverläufe von SMDs keine solchen Schwingungen aufweisen. Da sich diese Steigungsänderungen besonders in der ersten Ableitung der Funktion niederschlagen (diese geht direkt in die Auswertung der AC-Messung und indirekt - als Messgenauigkeit der Temperatur- in die Relaxationsmessung mit ein), ist ein guter Kompromiss dann gefunden, wenn bei möglichst hoher Ordnung in der zweiten Ableitung noch keine auffälligen Steigungsänderungen vorliegen. Dies ist meist bei Ordnungen von 5 bis 9 der Fall.

Bei den Messungen mit der AVS ergaben sich bereits bei einem Fit 4.Ordnung Auffälligkeiten in der ersten und zweiten Ableitung. Bei den Messungen mit dem Lakeshore-Controller geschah dies erst ab der 9.Ordnung, was dem physikalischen Verlauf näher kommt. Die relativen Abweichungen lagen in der Größenordnung von 0.03 % und erreichten nur im Bereich der durch Selbsterwärmung bei der Kalibrierung des Referenzthermometers hervorgerufenen systematischen Abweichung einen Wert von 0.2 %. Durch die Mittelung bei der Kalibrierung sollte dieser Fehler aber zum größten Teil behoben sein. Da die Messgenauigkeit der Widerstandsbrücken bei etwa 0.005 % liegt, was bei einer (minimalen) Steigung des Probenthermometers von $dR/dT = -0.5 \text{ } \Omega/\text{K}$ bei ca. 6 K einem Temperaturmessfehler von 0.001 % entspricht, spielt auch diese Unschärfe eine untergeordnete Rolle.

Bei den Experimenten im Magnetfeld kommt als weitere Fehlerquelle der Magnetowiderstand der verwendeten Thermometer in Betracht. Tatsächlich kann aber die im Nullfeld vorgenommene Kalibrierung des Probenthermometers beibehalten werden, solange das Magnetfeld unter 2 T bleibt und Temperaturen oberhalb von 300 mK angefahren werden [149].

Bei kürzer werdenden äußeren Relaxationszeiten wird die Auflösung des Temperaturverlaufes durch das Tempo begrenzt, in dem das Multimeter Punkte aufnehmen kann. Im vorliegenden Fall sind das 100 ms pro Messpunkt, so dass bei einer Heizpulsdauer von 1 s gerade 10 Messpunkte während der Heizphase aufgenommen werden können. In der Relaxationsphase, die bei einer wirksamen Relaxationszeit von ca. 3 s nur noch 21 s beträgt, wird der gesamte charakteristische Verlauf also mit etwa 220 Messpunkten aufgenommen. Damit ist die Anzahl der Stützstellen gegenüber länger andauernden Peaks auf ein Viertel reduziert. (Das Messgerät selbst könnte bis zu 55000 Punkte pro Impuls speichern. Allerdings wäre die dann bei einer Gesamtmessung anfallende Datenmenge so enorm, dass die Rechnerperiferie in kurzer Zeit überlastet wäre. Es hat sich als sinnvoll erwiesen, etwa 1000 Stützstellen pro Impuls aufzunehmen.) Dies schlägt sich natürlich in einer Zunahme der statistischen Streuung der durch Anfitten gewonnen Messwerte nieder. Aus diesem Grund wurden an jedem Temperaturstützpunkt drei Relaxationsverläufe aufgenommen, ausgewertet und dann das arithmetische Mittel bestimmt. Die Streuung von so einem Punktetripel liegt je nach Temperaturbereich unter einem Prozent (bei tiefen Temperaturen) und steigt bis auf 10 % bei 5 K.

Dass die Streuung der Punkte bei höheren Temperaturen so groß wird, ist auf drei maßgebliche Umstände zurückzuführen. Erstens ist der Anteil vom Indium an der insgesamt gemessenen Wärmekapazität bei diesen Temperaturen sehr hoch. Bei 1 K liegt der Anteil des Addendabeitrags zur Gesamtkapazität noch bei etwa 5 %, bei 4.5 K sind Addenda- und Probenkapazität schon gleich groß und bei 5.7 K ist die Addendakapazität sogar doppelt so groß wie die des im Gießling untergebrachten Probenmaterials). Dies resultiert in einer entsprechenden Vergrößerung des Rauschens, weil bei dieser Addendakorrektur die Bezugsgröße, nämlich die Probenkapazität, im Verhältnis immer geringer wird. Zum zweiten ist die Empfindlichkeit des Thermometers reduziert, und schließlich wird auch die Relaxationsdauer mit wachsender Temperatur deutlich kleiner.

9 Experimente an $CeCoGe_{2.25}Si_{0.75}$ und $CeCoGe_{2.1}Si_{0.9}$

Die hier vorgestellten Ergebnisse sind in Kooperation mit Suzana N. de Medeiros und Magda B. Fontes¹ entstanden, welche die vermessenen Materialien auch hergestellt haben. Dabei wurden alle Widerstandsmessungen von de Medeiros durchgeführt und die Nullfeld-AC-Suszeptibilitätsmessungen an $CeCoGe_{0.75}Si_{2.25}$ sind gemeinsam vorgenommen worden [150]. Alle weiteren Experimente sind von mir alleine durchgeführt worden.

9.1 Ergebnisse aus der AC-Suszeptibilität

Zur einfachen Charakterisierung, ob sich die Ordnungstemperatur von $CeCoGe_{3-x}Si_x$ durch Anlegen von Druck zum Nullpunkt verschieben lässt, bietet sich -wie im ersten Teil dieser Arbeit gesehen- die AC-Suszeptibilität an. Es wurde zuerst die Legierung $CeCoGe_{2.25}Si_{0.75}$ untersucht, da die Kondo-Abschirmung schwächer und damit das zu erwartende Signal höher ist. Obwohl das Material in der Röntgen-Analyse keine zusätzlichen Peaks aufweist, zeigen sich im AC-Signal deutliche Anzeichen für Fremdphasen. Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, dass die Signalstärke nicht nur vom Volumen abhängt, welches die Fremdphase einnimmt. Maßgeblicher ist die Größe der Spins sowie ihre Korrelationen untereinander. So ist es möglich, dass ein nur sehr kleiner Verunreinigungsanteil des Probenmaterials einen sehr viel größeren Peak verursacht, als das Bulkmaterial selbst (siehe Anhang 2). Auf der nachfolgenden Grafik sind die verschiedenen Messkurven darge-

¹Centro Brasileiro de Pesquisas Fisicas, Rua Dr. Xavier Sigaud 150, Urca, Rio de Janeiro, RJ, 22290-180, Brazil

stellt (Abbildung 9.1). Alle Messungen wurden mit einer Frequenz von 1120 Hz und einer Stromstärke von 8 mA aufgenommen.

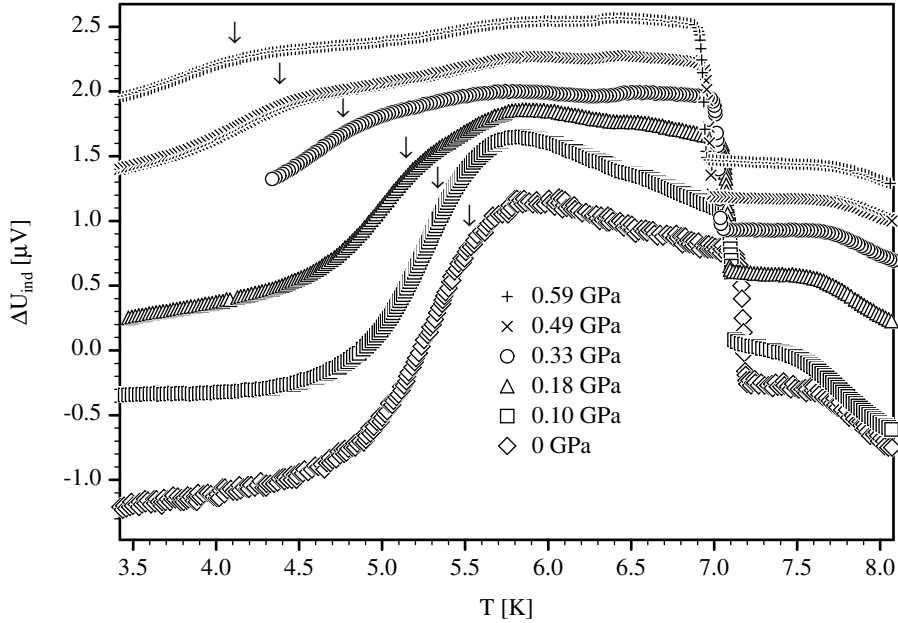


Abbildung 9.1: AC-Suszeptibilität von $CeCoGe_{2.25}Si_{0.75}$ bei verschiedenen Drücken

Man erkennt zunächst um 7.2 K den supraleitenden Übergang der Manometersubstanz Blei. Als nächstes fällt der große Peak um 5.9 K auf, welcher mit zunehmendem Druck stark gedämpft und leicht zu tieferen Temperaturen verschoben wird. Hierbei handelt es sich jedoch -ebenso wie bei der Schulter um 7.5 K- um die Auswirkungen der Fremdphasen. Dies ist durch die Widerstandsmessungen verifiziert, bei denen keinerlei Steigungswechsel bei den hier festgestellten Temperaturen auftreten. Das eigentliche Probensignal ist nur als schwache Erhebung -gekennzeichnet durch die Pfeile- ausgeprägt.

Die gleichen Untersuchungen wurden auch an der ersten Charge von $CeCoGe_{2.1}Si_{0.9}$ durchgeführt. Auch hier zeigen sich wieder neben dem supraleitenden Übergang und dem Probensignal bei 4.2 K die Anzeichen der Fremdphasen (Abbildung 9.2).

Durch später angeschlossene Untersuchungen in verschiedenen Magnetfeldern konnten hier jedoch der große und ein kleinerer Fremdphasenpeak isoliert und von den Messdaten abgezogen werden (siehe Anhang 2). Die so aufbereiteten Messkurven sind in dem folgenden

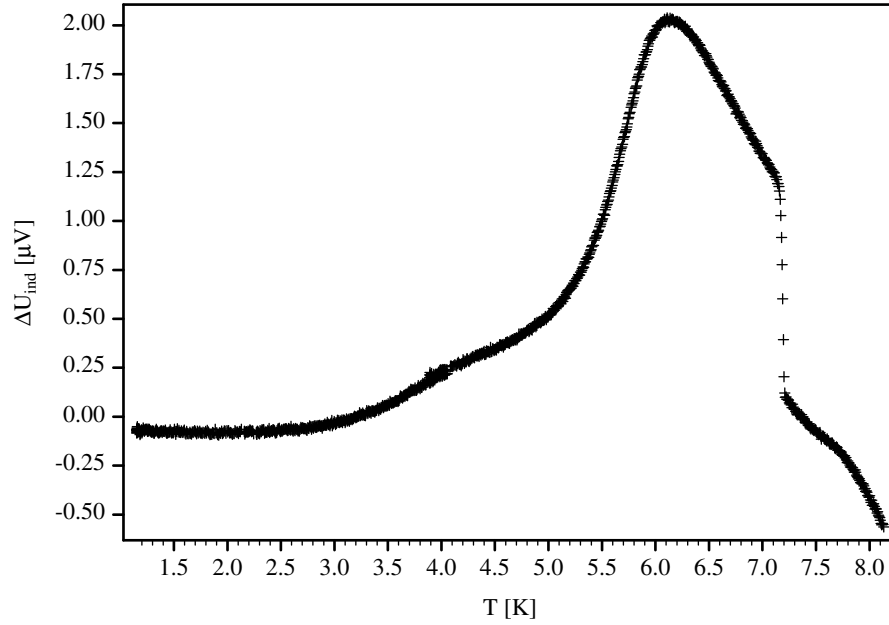
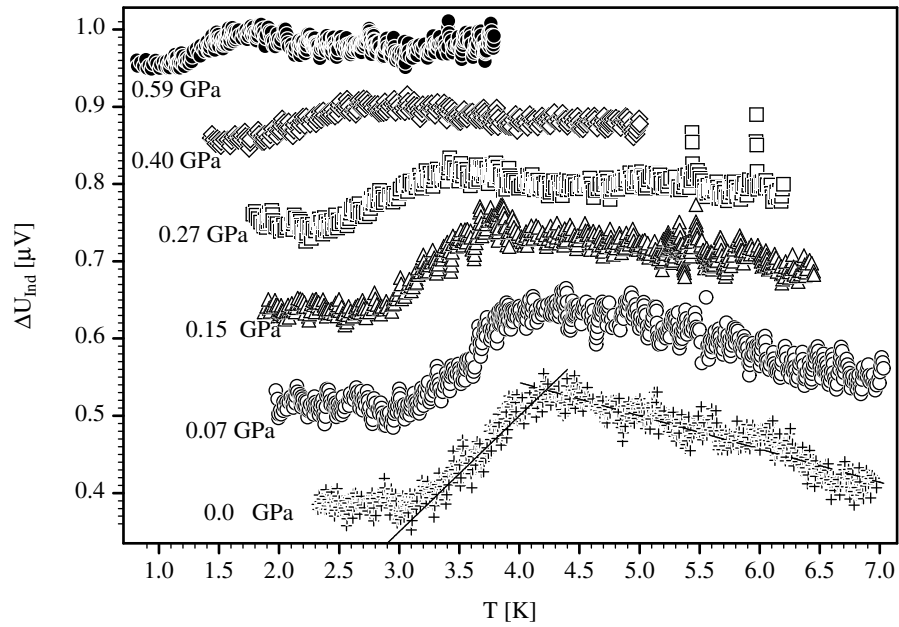

 Abbildung 9.2: AC-Suszeptibilität von $CeCoGe_{2.1}Si_{0.9}$, Charge 1, bei Nulldruck

Diagramm dargestellt (Abbildung 9.3).


 Abbildung 9.3: Von den Verunreinigungspeaks bereinigte Messkurven von $CeCoGe_{2.1}Si_{0.9}$

Leider lässt sich dieser Verlauf nicht mit dem des Mean-Field-Modell übereinbringen, und auch die Auswertung nach Fisher scheidet aufgrund des Rauschens aus. Daher ist hier zur Bestimmung von T_N -ebenso wie bei der Auswertung vom $CeCoGe_{2.25}Si_{0.75}$ - jeweils ein geradliniger Verlauf vom Hoch- und Tieftemperaturverlauf angenommen worden, der sich etwa auf der Mitte des Peaks trifft, wie es beispielhaft für die Messkurve bei Nulldruck eingezeichnet ist.

9.2 Vergleich mit den Widerstandsdaten

Unterstellt man, dass der durch die Änderung der Zusammensetzung ausgeübte chemische Druck vergleichbar mit den Wirkungen von hydrostatischem Druck ist, können die obigen Ergebnisse in ein gemeinsames Phasendiagramm eingetragen werden. Hierbei sei angenommen, dass der Austausch von Germanium (0.15 Atome pro Formeleinheit) gegen das kleinere Silizium einem chemischen Druck von 0.53 GPa entspricht, das Material also einen Kompressionsmodul von $K = 95$ GPa aufweist. Unter dieser Annahme lassen sich die Verläufe beider Legierungen ohne Versatz zusammenfügen (Abbildung 9.4). Nach einem erneuten Kalibrieren der Druckskala sind auch die Widerstandsdaten von de Medeiros mit eingetragen [151].

Ein ähnliches Phasendiagramm ist schon bei de Medeiros zu sehen, jedoch sind die dortigen Stützstellen ohne Peak-Korrektur der Suszeptibilitätsdaten gewonnen und die Druckskala zwischen den Widerstandsdaten und den Suszeptibilitätsmessungen war nicht kalibriert [121]. Wie de Medeiros außerdem daran gezeigt hat, lassen sich die Suszeptibilitätsdaten sehr gut durch die Beziehung $T_N \propto (p_c - p)^{1/2}$ beschreiben, wie sie sich aus der Molekularfeld-Theorie ergibt. Die hier gezeigten Fitparameter sind den korrigierten Daten angepasst worden, so dass der kritische Druck für $CeCoGe_{2.25}Si_{0.75}$ damit bei 1.2 GPa und der für $CeCoGe_{2.1}Si_{0.9}$ bei 0.67 GPa liegt. Die kritischen Drücke bei de Medeiros betrugen 1.02 bzw. 0.49 GPa.

De Medeiros hat an den druckabhängigen Verlauf der Néeltemperatur, den sie aus ihren Widerstandsmessungen von $CeCoGe_{2.25}Si_{0.75}$ gewonnen hat, ebenfalls eine Wurfelfunktion angepasst. Die Proportionalitätskonstante hatte dabei den Wert von 23 K/GPa und der

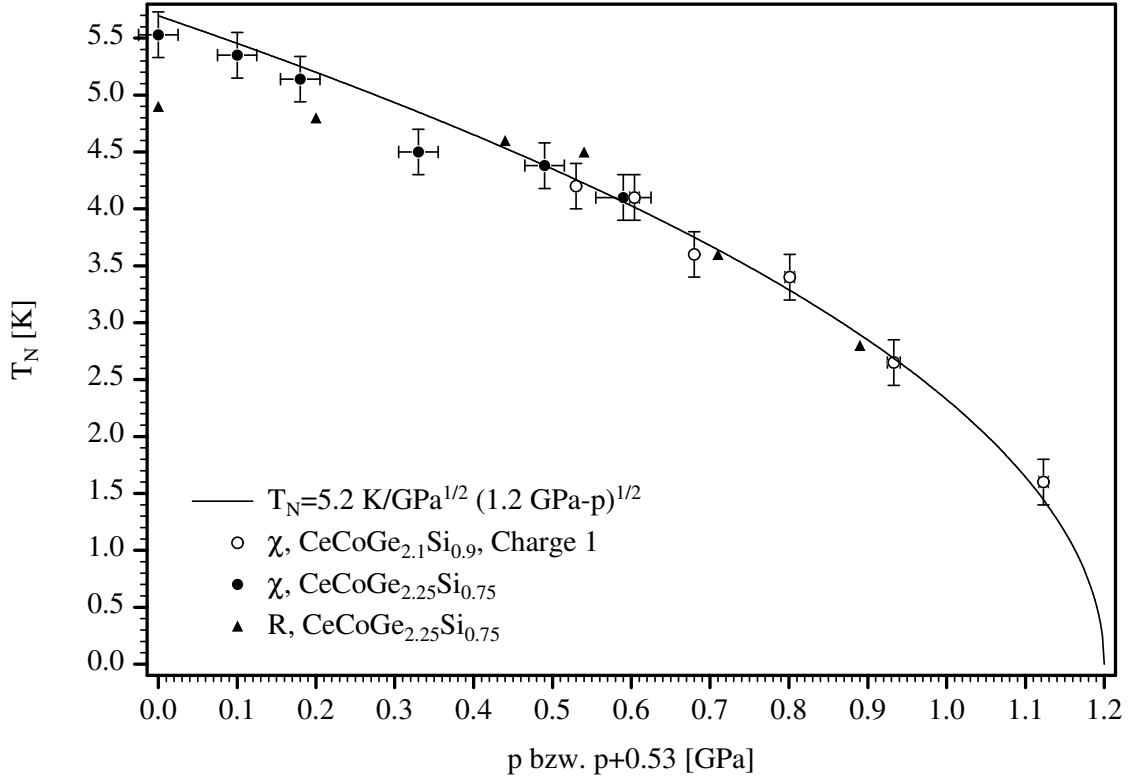


Abbildung 9.4: Gemeinsames Phasendiagramm von $CeCoGe_{2.25}Si_{0.75}$ und $CeCoGe_{2.1}Si_{0.9}$ mit wurzelförmigem Verlauf nach de Medeiros [121]

kritische Druck von 0.78 GPa bzw. umgerechnet in die hier verwendete Druckskala von 1.05 GPa. Allerdings weichen die Messpunkte, die bei einem Druck kleiner als 0.4 GPa gewonnen wurden, deutlich von der Wurzelfunktion ab. In der obigen Auftragung zeigt sich, dass sich die neu kalibrierten Widerstandsdaten nun gut in die Ergebnisse aus den Suszeptibilitätsmessungen einfügen, so dass nun keine Einzelbetrachtung mehr nötig ist. Die Abweichung der ersten Druckschritte bleibt aber bestehen.

Verschiebt man die Daten von $CeCoGe_{2.1}Si_{0.9}$ nur um 0.5 GPa, was einem Kompressionsmodul von 90 GPa entspricht, ergibt sich ein neues Bild.

Dieser neue Verlauf lässt sich so durch das Potenzgesetz

$$T_N = 4.85(1.3 - p)^{2/3} \quad (9.1)$$

anfitten, dass alle Suszeptibilitätsdaten im Rahmen der Messgenauigkeit erfasst werden.

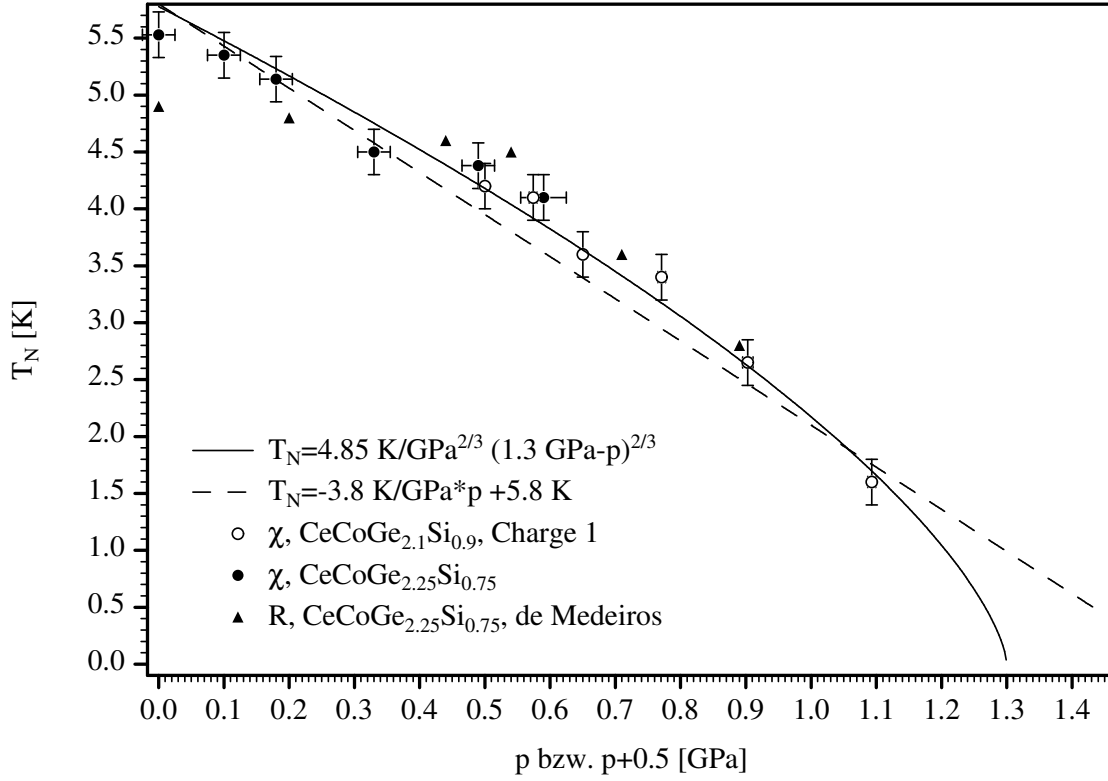
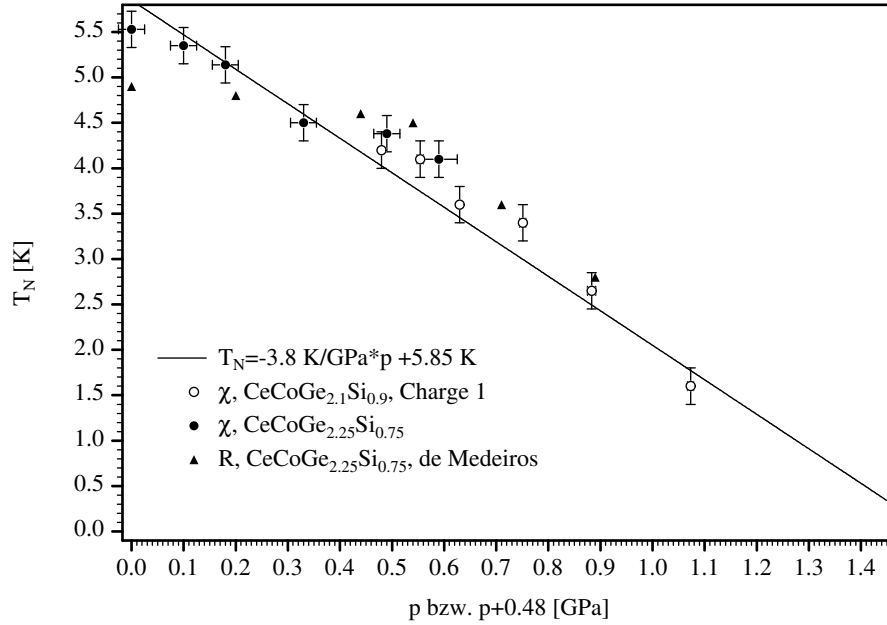


Abbildung 9.5: Korrigiertes gemeinsames Phasendiagramm von $CeCoGe_{2.25}Si_{0.75}$ und $CeCoGe_{2.1}Si_{0.9}$, chem. Druck optimiert für Verlauf nach Moriya

Der kritische Druck für $CeCoGe_{2.25}Si_{0.75}$ beträgt danach 1.3 GPa, für $CeCoGe_{2.1}Si_{0.9}$ liegt er bei 0.8 GPa. Der wichtigere Punkt bei dieser Korrektur ist, dass der Exponent nun dem von Moriya für einen Antiferromagneten vorhergesagtem Wert von $2/3$ entspricht [93]. Dieser Exponent setzt sich zusammen aus $z/(d+z-2)$, enthält also Informationen über den dynamischen kritischen Exponenten z ($=2$ bei Antiferromagnetismus) und die Dimension d .

Neben der Theorie-Kurve nach Moriya ist als gestrichelte Linie im obigen Diagramm noch der Fall eingetragen, dass der quantenkritische Punkt in diesem Legierungssystem vollständig von zweidimensionalen Fluktuationen geprägt ist, also für $d=2$ ein linearer Zusammenhang zwischen der Ordnungstemperatur und dem Druck vorliegt. Continentino et al. finden Hinweise dafür in den Widerstandsdaten bei höheren Drücken in der Nähe des quantenkritischen Punktes und den Messungen der spezifischen Wärme an verschiedenen

Legierungen von Eom et al. [107], [152]. Die Berechnungen passen zusammen, wenn der chemische Druck zwischen $CeCoGe_{2.25}Si_{0.75}$ und $CeCoGe_{2.1}Si_{0.9}$ etwa 0.4 GPa entspricht. Tatsächlich passen die Ergebnisse aus den Suszeptibilitätsmessungen am besten zu einem linearen Verlauf, wenn zwischen beiden Legierungen ein chemischer Druck von 0.48 GPa angenommen wird ($K=86$ GPa).



Abbildungung 9.6: Korrigiertes gemeinsames Phasendiagramm von $CeCoGe_{2.25}Si_{0.75}$ und $CeCoGe_{2.1}Si_{0.9}$, chem. Druck optimiert für linearen Verlauf

Die Extrapolation der Geraden ergibt einen kritischen Druck von von 1.54 bzw. 1.06 GPa. Continentino weist allerdings darauf hin, dass in einem Bereich sehr dicht an p_c die Druckabhängigkeit der Néeltemperatur proportional zu $1/\ln(p_c - p)$ verlaufen sollte, so dass eine lineare Extrapolation den tatsächlichen Wert überschätzt.

De Medeiros hat bei verschiedenen Drücken an den temperaturabhängigen Widerstandsverlauf für $T < T_N$ eine Funktion angepasst, die die Elektron-Magnon-Streuung beschreibt. Dabei zeigte sich, dass die Druckabhängigkeit der Gap-Energie Δ_g bei linearer Extrapolation (diese ist nicht durch eine Theorie motiviert) schließlich auf einen kritischen Druck von 0.75 GPa führt. Rechnet man diesen Wert auf die in dieser Arbeit zugrunde liegende Druckskala um, erhält man 1.0 GPa.

In der Nähe des quantenkritischen Punktes zeigen viele Substanzen NFL-Verhalten. Dieses kann durch Suszeptibilitätsmessungen innerhalb einer Druckzelle nur schwer nachgewiesen werden, da die metallische Umgebung das Spulensignal beeinflusst. Messungen an der Spule ohne Probenmaterial haben gezeigt, dass dieser Untergrund nicht reproduzierbar ist, vermutlich weil der aus Teflon gefertigte Spulenkörper unter der Einwirkung von Druck je nach Lage und Füllung unterschiedlich deformiert wird. Vom Widerstandsverlauf von $CeCoGe_{2.25}Si_{0.75}$ ist aber bekannt, dass dieses bei einem Druck von umgerechnet 1.15 GPa im Messbereich zwischen 2.2 und 6.5 K weitgehend linear ist. Mehr Informationen sind aus der Messung der Wärmekapazität zu erwarten.

9.3 Ergebnisse aus der Kalorimetrie

Das untersuchte Probenmaterial wurde ebenfalls von de Medeiros hergestellt und hat die Zusammensetzung $CeCoGe_{2.1}Si_{0.9}$. Es handelt sich aber um eine andere Charge, als die in den vorigen Abschnitten beschriebene. Die aus Suszeptibilitätsmessungen abgeleitete Ordnungstemperatur bei Nulldruck liegt um 0.5 K unter der der ersten Charge und der magnetische Anteil der Fremdphasen ist viel geringer (siehe Anhang 2). Dies lässt vermuten, dass der Siliziumanteil des Bulk-Materials nun etwas höher liegt, als dies in der ersten Charge der Fall war. Die Verschiebung von T_N entspricht -nach den Phasendiagrammen vom letzten Abschnitt- einem chemischen Druck von etwa 0.15 GPa.

Der Vergleich der Nulldruck-Kalorimetrie mit den Daten von Eom et al., der in Kapitel 8 bereits abgebildet war, ist nachfolgend noch einmal dargestellt (Abbildung 9.7). Der Ordnungsübergang manifestiert sich durch einen deutlichen Peak. Da die Kurven sehr eng beieinander liegen, werden die Zusammensetzungen dieser beiden Proben annähernd gleich sein [107]. Folglich ist es wahrscheinlicher, dass sich bei der Herstellung der ersten Charge die Zusammensetzung etwas verschoben hat, so dass bei den Suszeptibilitätsmessungen eher die Eigenschaften von $CeCoGe_{2.15}Si_{0.85}$ bestimmt wurden.

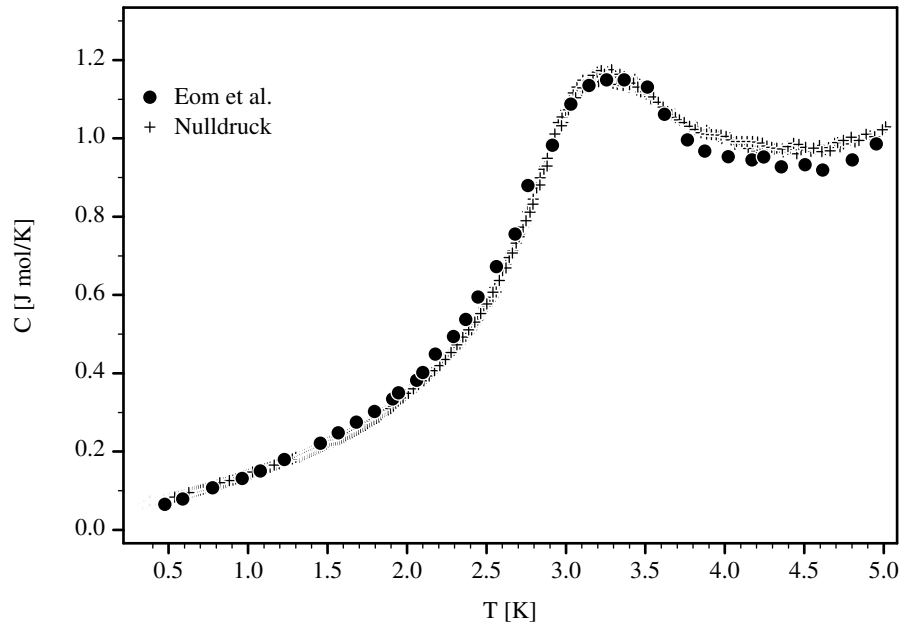


Abbildung 9.7: Spezifische Wärme von $\text{CeCoGe}_{2.1}\text{Si}_{0.9}$ bei Nulldruck im Vergleich zu den Daten von Eom et al. [107]

Wie sich das Anlegen von hydrostatischem Druck in der spezifischen Wärme bemerkbar macht, ist in der anschließenden Darstellung zu sehen (Abbildung 9.8). Man erkennt, dass der Einfluss von 0.04 GPa nur eine sehr geringe Änderung hervorruft. Der Ordnungsübergang verschiebt sich etwas zu tieferen Temperaturen und die Peakhöhe sinkt nur sehr wenig.

Bei einem Druck von 0.14 GPa tritt der Wandel des Kurvenverlaufs schon deutlicher hervor. Zwar ist die Tieftemperaturflanke nur geringfügig zu tieferen Temperaturen verschoben, aber die Peakhöhe ist merklich reduziert, so dass sich im wesentlichen die Form abgeflacht hat.

Im folgenden Druckschritt hat sich der Peak zu einem verbreiterten Buckel entwickelt, der kein Maximum mehr zeigt. Gleichzeitig hat die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen zugenommen. Obwohl der Druckunterschied hier ebenso groß wie beim vorherigen Druckschritt ist, sind die Veränderungen größer.

Unter einem Druck von 0.3 GPa verschmiert der Buckel noch mehr und wandert weiter zu

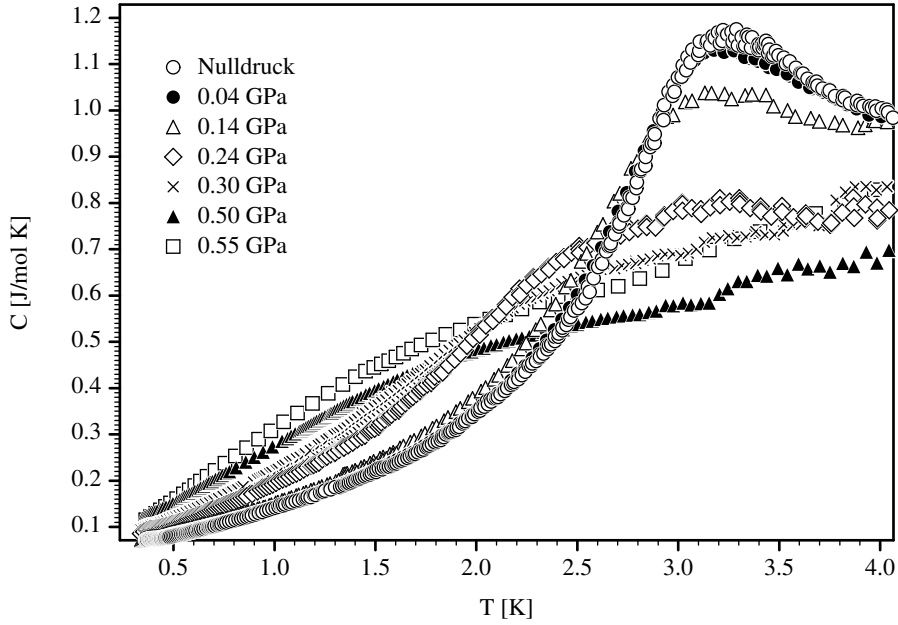


Abbildung 9.8: Spezifische Wärme von $CeCoGe_{2.1}Si_{0.9}$ unter Druck, 2. Charge

tieferen Temperaturen.

Bei 0.5 GPa ändert sich noch einmal der Charakter des Verlaufs. Statt eines Buckels der mit einem Wendepunkt in der Tieftemperaturflanke verbunden ist, weist die Kurve jetzt keinen Richtungswechsel der Krümmung mehr auf. Dies ist unter anderem auf eine weitere Zunahme der Wärmekapazität bei tiefen Temperaturen zurückzuführen.

Weitere 0.05 GPa bewirken ein gleichmäßiges Anwachsen der spezifischen Wärme im gesamten gemessenen Bereich, so dass der Verlauf weniger stark gekrümmt erscheint.

9.4 Auswertung und Diskussion

9.4.1 Bestimmung der Néeltemperatur

Der Phasenübergang in der spezifischen Wärme im Mean-Field-Modell ist durch einen un-symmetrischen Verlauf gekennzeichnet. Bei T_N findet ein endlicher Sprung statt, an den ein sanfterer Abfall im Tieftemperaturbereich anschließt.

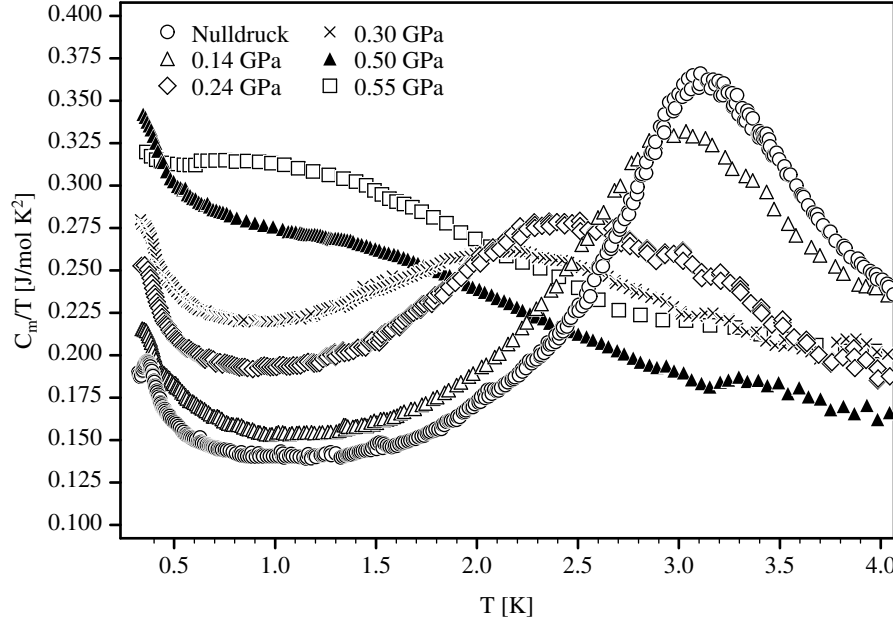


Abbildung 9.9: Druckabhängiger Verlauf des magnetischen Anteils der reduzierten spezifischen Wärme von $CeCoGe_{2.1}Si_{0.9}$

Schon der bei Nulldruck an $CeCoGe_{2.1}Si_{0.9}$ gemessene Verlauf zeigt dagegen einen fast symmetrischen Peak, was zum einen auf magnetische Fluktuationen in der Nähe des Ordnungsübergangs hinweist (Abbildung 9.8). Zum anderen könnte auch eine leichte Probeninhomogenität aufgrund der Platzwechsel von Silizium- und Germaniumatomen eine statistische Verteilung von örtlich unterschiedlichen Néeltemperaturen hervorrufen. Aus diesem Grund ist ein Anpassen eines theoretischen Mean-Field-Verlaufs an die Daten zur Definition der Ordnungstemperatur nicht möglich.

Eom et al. haben in ihrer Veröffentlichung aus dem C/T -Verlauf eine Néeltemperatur bestimmen können, die mit dem Peak in ihren Suszeptibilitätsdaten zusammenfällt. Dazu haben sie den Mittelpunktswert zwischen dem Fußpunkt und dem Maximum des Peaks bestimmt. Da sich der Peak unter höheren Drücken stark verbreitert, wäre die Anwendung dieses Verfahrens sehr ungenau.

Daher wird als Lage für T_N das Maximum im C_m/T -Verlauf definiert (die Korrektur um den Anteil der Phononen ist wie im Abschnitt 7.2.2 beschrieben für alle Drücke gleich vorgenommen worden). Dies entspricht im Entropieverlauf dem Wendepunkt, welcher die

Temperatur kennzeichnet, an dem sich die Entropie am stärksten ändert.

In der reduzierten spezifischen Wärme findet sich ein solches Maximum -anders als in C - bis zu einem Druck von 0.30 GPa (Abbildung 9.9). Allerdings sind auch hier die Peaks bei 0.24 und 0.30 GPa stark verbreitert. Beim folgenden Druckschritt ist kein Phasenübergang mehr zu erkennen. Der noch vorhandene stark verschmierte Buckel kann aber als Hinweis auf magnetische Fluktuationen gedeutet werden.

Neben diesen Befunden ist bei sehr tiefen Temperaturen unterhalb von 600 mK ein deutlicher Anstieg mit sinkender Temperatur zu sehen. Die Entstehung dieses „Upturn“ wird weiter unten in einem eigenen Abschnitt betrachtet, so dass im folgenden nur der Verlauf oberhalb dieser Anomalie interessieren soll.

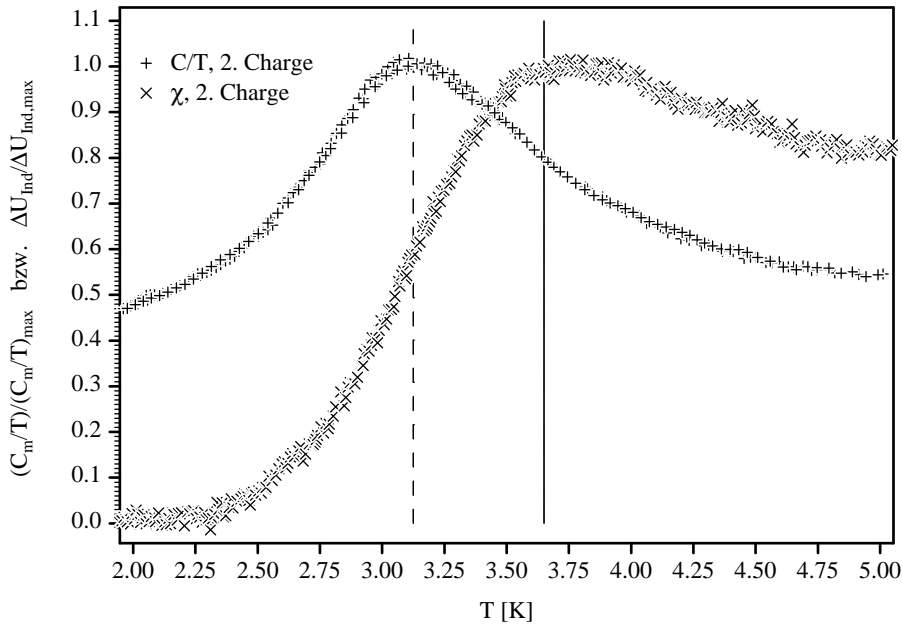


Abbildung 9.10: Vergleich des Phasenüberganges von $CeCoGe_{2.1}Si_{0.9}$ mit verschiedenen Messmethoden bei Nulldruck, beides 2. Charge

Im Vergleich zum Verlauf der AC-Suszeptibilität führt die obige Definition für T_N zu einer systematischen Verschiebung gegenüber den bisherigen Ergebnissen (Abbildung 9.10). Bei Nulldruck liegt diese bei einem Temperaturunterschied von etwa 0.5 K. Dieser Unterschied muss in einem gemeinsamen Phasendiagramm beim Vergleich der Ordnungstemperaturen, die durch unterschiedliche Messmethoden gewonnen wurden, berücksichtigt werden. Dieses

Phasendiagramm ist in Abbildung 9.11 aufgetragen. Dabei ist zu beachten, dass hier nur $CeCoGe_{2.1}Si_{0.9}$ betrachtet ist und daher die Druckskala gegenüber den früheren Diagrammen in Abbildung 9.4 und 9.5 entsprechend um $(0.53+0.15)$ GPa bzw. $(0.48+0.15)$ GPa zu höheren Drücken verschoben ist.

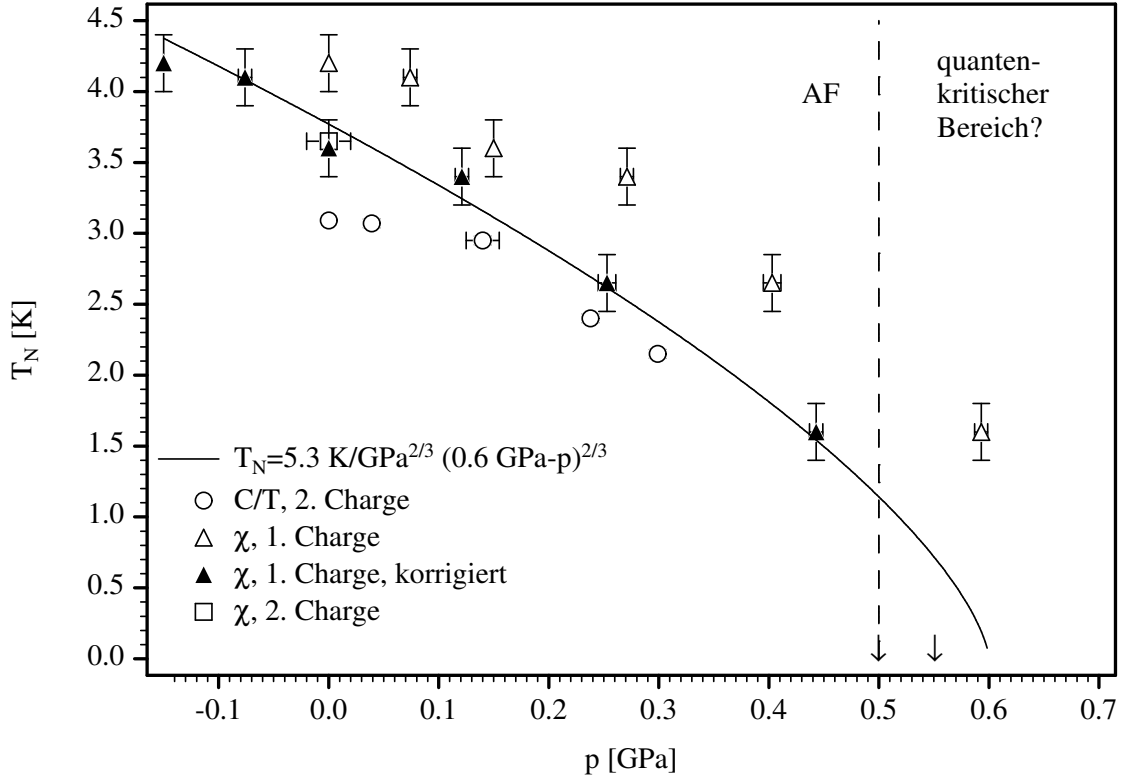


Abbildung 9.11: Phasendiagramm von $CeCoGe_{2.1}Si_{0.9}$ aus Suszeptibilitätsmessungen an der 1. Charge (auch um 0.15 GPa korrigiert) sowie einer Suszeptibilitätsmessung und der Messung der spezifischen Wärme an der 2. Charge

Wie bereits dargelegt, hatte die erste, in der Suszeptibilität vermessene Probe eine andere Zusammensetzung als zunächst angenommen. Daher ist der druckabhängige Verlauf der Suszeptibilitätsmessungen im Phasendiagramm ein zweites Mal um 0.15 GPa korrigiert aufgetragen. Offensichtlich passt diese Korrektur sehr gut zu den Messergebnissen aus der spezifischen Wärme und deren systematische Verschiebung. Als Pfeile sind die beiden Druckschritte eingetragen, bei denen sich kein Maximum mehr zeigt, und die somit in einem quantenkritischen Bereich liegen könnten. Man erkennt insbesondere, dass in der

AC-Suszeptibilität dieser quantenkritische Bereich (mit einer Senkrechten gekennzeichnet) gar nicht erreicht wurde.

Der kritische Druck von $CeCoGe_{2.1}Si_{0.9}$ ergibt sich nach der Korrektur -ermittelt mit der Extrapolation des theoretischen Verlaufs von Moriya- zu 0.6 GPa. Tatsächlich verschwindet die langreichweitige magnetische Ordnung aber schon bei 0.5 GPa, also bevor die Ordnungstemperatur den Wert $T_N = 0$ erreicht. Ein solches Verhalten ist für NFL-Substanzen nicht ungewöhnlich.

9.4.2 Quantenkritisches Verhalten

In der Abbildung 9.9 zeichnet sich mit dem Verschwinden der Ordnungstemperatur zwischen den Drücken von 0.3 GPa und 0.5 GPa auch eine Änderung im generellen Verlauf ab. Bei den niedrigen Druckschritten ist -abgesehen von der Tieftemperatur-Anomalie- anschließend an den Phasenübergang mit fallender Temperatur ein monotones Abfallen der reduzierten spezifischen Wärme zu beobachten. Ab 0.5 GPa dagegen steigt sie auch nach dem Durchlaufen eines sehr breiten Buckels weiter an.

Dieses Verhalten entspricht dem von Sereni beschriebenen für Substanzen, die der ersten Gruppe zuzuordnen sind (siehe Abschnitt 6.5) [103]-[105]. Die Ordnungstemperatur von $CeCoGe_{2.1}Si_{0.9}$ ist unter Druck bis zu einem Wert von etwa 1.5 K nachweisbar. Das sind weniger als 10 Prozent der Ordnungstemperatur von $CeCoGe_3$, was ebenfalls zur Systematik dieser Gruppe passt.

Im direkten Vergleich dieser Materialien fallen aber Unterschiede auf. Während sich die Tieftemperaturflanken der Messkurven in C_m/T bei Ce_7Ni_3 und $CeCu_{5.8}Au_{0.2}$ treffen oder mit zunehmendem Druck unterlaufen, werden sie bei $CeCoGe_{2.1}Si_{0.9}$ mit jedem Druckschritt größer [155], [156]. (Dies passt aber mit dem oft experimentell beobachteten Befund überein, dass γ am quantenkritischen Punkt maximal ist.) Weil die reduzierte spezifische Wärme die Steigung der Entropie darstellt, ist dieses unterschiedliche Verhalten so zu deuten, dass in dem hier untersuchten Material -im Gegensatz zu den beiden anderen Systemen- niederenergetische Fluktuationen mit wachsendem Druck zunehmen.

Dafür übersteigen die Absolutwerte von C_m/T pro Ce-Atom bei Ce_7Ni_3 und $CeCu_{6-x}Au_x$

insbesondere bei tiefen Temperaturen die von $CeCoGe_{2.1}Si_{0.9}$ teilweise um mehr als eine Größenordnung.

Im folgenden soll überprüft werden, ob die Ergebnisse der spezifischen Wärme für Drücke jenseits der magnetischen Ordnung Anzeichen für ein übliches NFL-Verhalten aufweisen. Aus den Widerstandsmessungen an $CeCoGe_{2.25}Si_{0.75}$ ist bekannt, dass diese Substanz bei einem (umgerechneten) Druck von 1.16 GPa eine lineare Temperaturabhängigkeit zeigt, wie sie bei anderen NFL-Materialien ebenfalls beobachtet wird. Ähnliches ist nach den obigen Erkenntnissen dann bei ca. 0.5 GPa für die zweite Charge von $CeCoGe_{2.1}Si_{0.9}$ zu erwarten.

In der reduzierten spezifischen Wärme wird im quantenkritischen Bereich häufig ein Potenzgesetz mit kleinen Exponenten α oder eine logarithmische Abhängigkeit beobachtet:

$$C_{mag}/T = \gamma_0 - aT^\alpha \quad (9.2)$$

In einer doppelt logarithmischen Auftragung erhält man danach die Potenz als Steigung, wenn die Messwerte von ihrem jeweiligen asymptotischen Wert γ_0 abgezogen werden. Zuvor ist der Anteil der spezifischen Wärme, der auf das Phononensystem entfällt und in Abschnitt 7.2.2 bestimmt wurde, abgezogen worden.

Bei dieser Art der Auftragung wird der Unterschied der beiden Messkurven besonders deutlich. Wie die Anpassung zeigt, liegt bei 0.5 GPa eine annähernd quadratische Temperaturabhängigkeit von C/T im Bereich von knapp 3 K bis zum Auftreten des „Upturns“ vor. Der Verlauf im folgenden Druckschritt ist dagegen mit einem Potenzgesetz über den Temperaturbereich von 350 mK bis 3 K nicht zu beschreiben. Bei tiefen Temperaturen bis etwa 1.5 K ist die Steigung mit $\alpha = 0.2$ sehr flach. Wie die halblogarithmische Darstellung (Abbildung 9.13) zeigt, könnte dieser Bereich ebenso mit der bei einigen NFL-Materialien gefundenen logarithmischen Abhängigkeit beschrieben werden. Bei höheren Temperaturen liegt dagegen ein praktisch linearer Verlauf vor. Auch bei dem vorherigen Druckschritt könnte der Bereich zwischen dem „Upturn“, bei tiefen Temperaturen und dem Abweichen vom Potenzgesetz, also zwischen 0.5 und 1 K, als logarithmischer Verlauf angepasst werden.

Die unterschiedlichen Verläufe dieser beiden Druckschritte, die keine Anzeichen für lang-

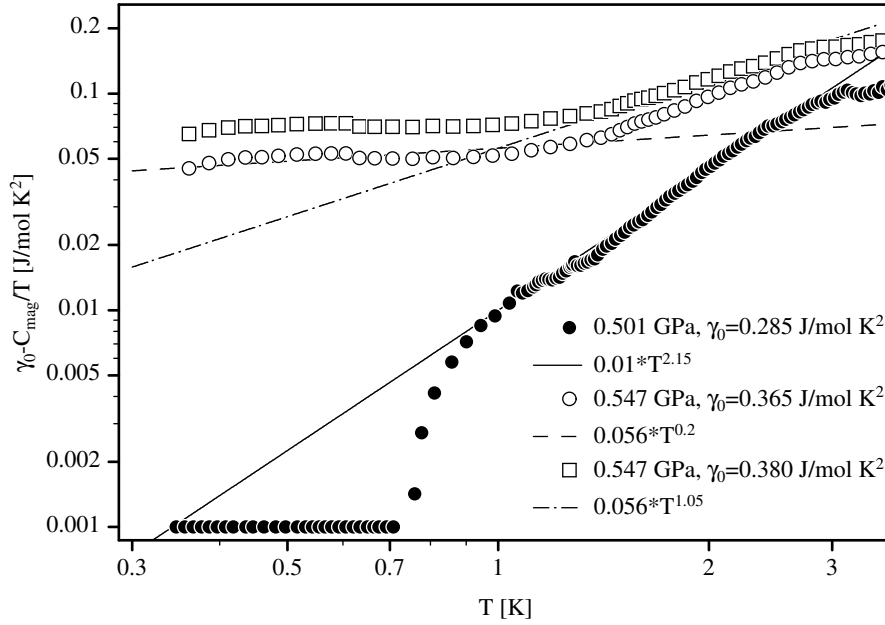


Abbildung 9.12: Bestimmung der Potenzen im temperaturabhängigen Verlauf der reduzierten spezifische Wärme von $CeCoGe_{2.1}Si_{0.9}$ bei hohen Drücken

reichweitige magnetische Wechselwirkungen mehr aufweisen, können daher vielleicht als langsamer Übergang zum quantenkritischen Bereich verstanden werden.

Im Inset der Abbildung 9.13 ist die relative Abweichung der Messpunkte beim Druckschritt von 0,55 GPa vom logarithmischen bzw. linearen Verlauf aufgetragen. Ein logarithmisches Verhalten, wie es bei tiefen Temperaturen vorgefunden wird, tritt bei $CeCe_{5.9}Au_{0.1}$ über einen sehr weiten Temperaturbereich auf. Dort wird es mit der Kopplung zweidimensionaler antiferromagnetischer Fluktuationen mit dem dreidimensionalen System der Leitungsbandelektronen in der Nähe eines quantenkritischen Punktes erklärt [154].

9.4.3 Vergleich mit Legierungsexperimenten

In Kapitel 7 war gezeigt worden, dass die Eigenschaften des hier untersuchten Materialsystems stark durch den Volumeneffekt geprägt sind. In der folgenden Grafik sind ausgewählte Ergebnisse aus den Druckexperimenten den verschiedenen Legierungs-Daten von Eom et al. gegenübergestellt. Dies soll einen quantitativen Vergleich zu der Frage ermöglichen,

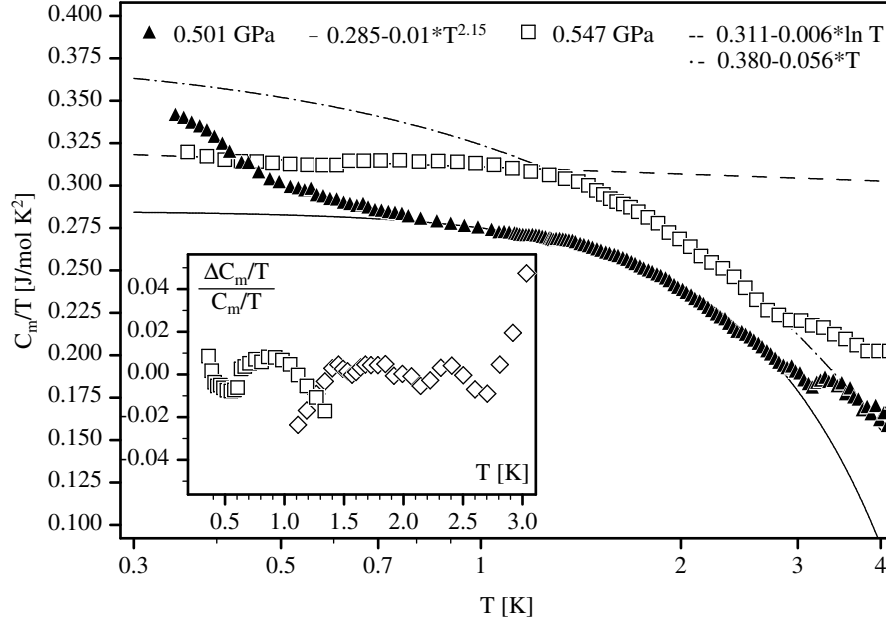


Abbildung 9.13: Quantenkritisches Verhalten im temperaturabhängigen Verlauf der reduzierten spezifische Wärme von $CeCoGe_{2.1}Si_{0.9}$ bei hohen Drücken. Der Inset zeigt die jeweilige Abweichung von der logarithmischen Kurve (□) und der Geraden (◇) bei 0.55 GPa.

inwieweit im Legierungsexperiment in diesem Materialsystem dennoch die Änderung der Elektronenkonfiguration eine maßgebliche Rolle spielt. Beim Heranziehen dieser Daten ist zu beachten, dass die Messkurven von Eom et al. noch den Phononenanteil enthalten, daher wurde dieser bei den Druckexperimenten auch nicht abgezogen. Der daraus resultierende absolute Fehler liegt bei 4 K etwa bei 6 mJ/mol K², wenn man den in Abschnitt 7.2.2 bestimmten Verlauf für die Wärmekapazität des Gitters von $CeCoGe_{2.1}Si_{0.9}$ zur Abschätzung verwendet. Mit abnehmender Temperatur fällt der Fehler in C/T quadratisch entsprechend dem Debyeschen Gesetz.

Der Vergleich zeigt, dass sich Kurven aus den Druckexperimenten recht harmonisch zwischen die aus den Legierungsexperimenten einfügen. Offensichtlich ist der chemische Druck bei $x=1$ höher als 0.3 GPa aber niedriger als 0.5 GPa. Bei $x=1.1$ hat der chemische Druck schon den in der verwendeten Druckzelle erreichbaren Druck von 0.55 GPa überschritten. Die Ergebnisse der vorherigen Abschnitte führen zu der Abschätzung, dass eine Ände-

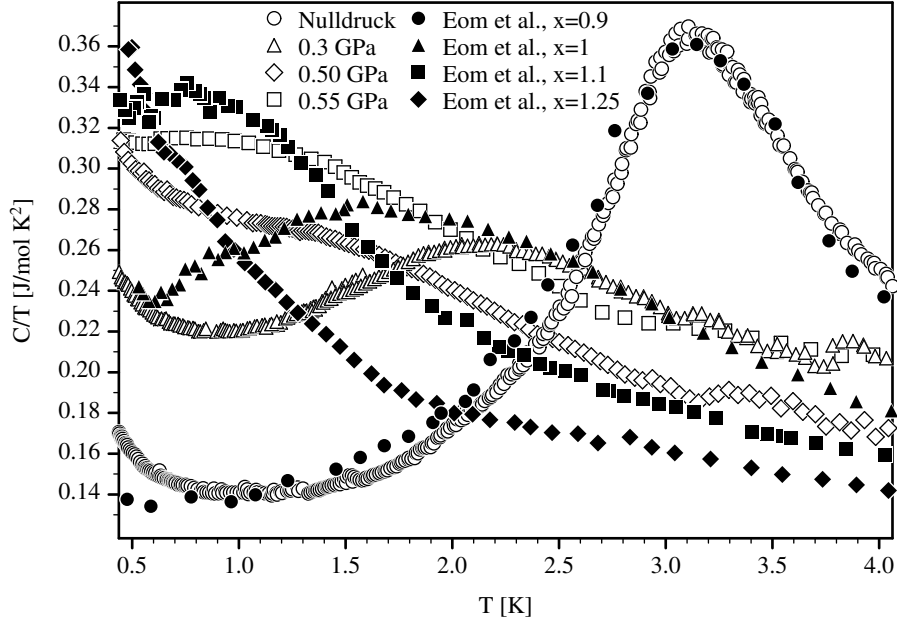


Abbildung 9.14: Vergleich von C/T zwischen Druckexperimenten an $CeCoGe_{2.1}Si_{0.9}$ und Messergebnissen der Legierungsreihe $CeCoGe_{3-x}Si_x$ (Eom et al. aus [107])

rung der Zusammensetzung von $\Delta x = 0.1$ einem chemischen Druck von etwa 0.35 GPa entspricht. Dies passt mit den hier zu beobachtenden Verhältnissen überein.

Abweichungen finden sich jedoch in der absoluten Höhe der Kurven. Während im Legierungsexperiment die reduzierte Wärme bei höheren Temperaturen stetig ab- und im Tieftemperaturteil stetig zunimmt, ist das Verhalten im Druckexperiment komplexer.

Bei höheren Temperaturen ist ähnlich wie im Legierungssystem zunächst eine Abnahme von C/T zu beobachten, die jedoch bei gleicher Druckänderung unter hydrostatischem Druck stärker ausfällt. Bei höheren Drücken nimmt C/T mit Annäherung an den quantenkritischen Bereich aber wieder zu.

In dem relevanten Temperaturbereich von 1 bis 4 K fällt es schwer, dieses unterschiedliche Verhalten mit dem Phononenanteil zu erklären. Mit der Substitution von Germanium gegen Silizium nimmt die Masse der Atome ab, so dass bei gleichen elastischen Konstanten eine Abnahme der auf die Gitterschwingungen entfallenden Kapazität zu erwarten ist.

Dieses läuft der beschriebenen Diskrepanz aber gerade entgegen. Wären also diese Abweichungen auf den Gitteranteil zurückzuführen, müssten sich die elastischen Konstanten im Legierungssystem drastisch ändern. Es ist daher wahrscheinlicher, den Grund für das unterschiedliche Verhalten im Elektronensystem zu finden.

Im Tieftemperaturverlauf findet sich die gleiche systematische Erhöhung wie bei den Legierungsexperimenten. Dies lässt sich mit der Druckabhängigkeit des Sommerfeldkoeffizienten belegen. Dazu ist in Abbildung 9.15 wie in Abschnitt 7.3 als Näherung der Wert von C/T bei 0.5 K aufgetragen. Bei den Druckexperimenten ist dieser um den „Upturn“ reduziert.

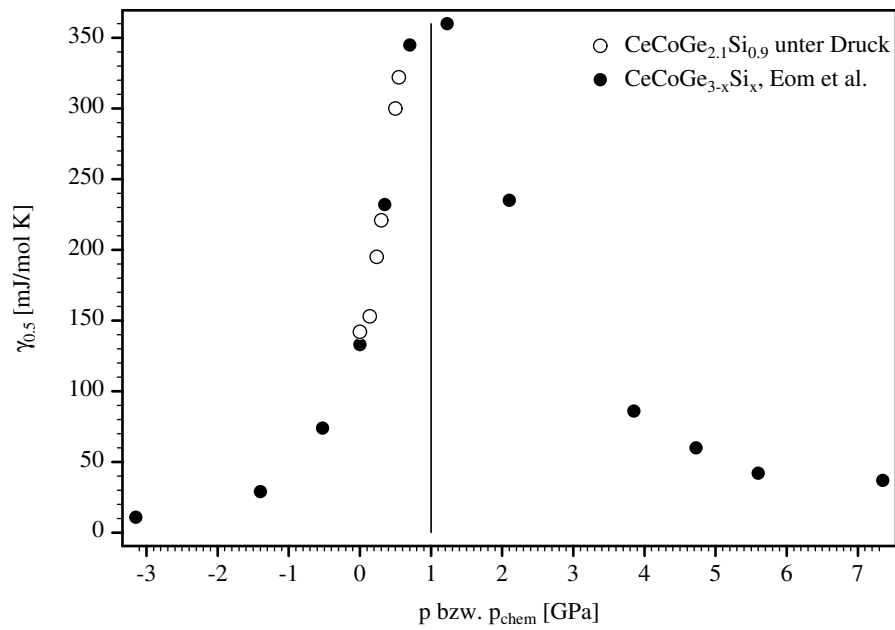


Abbildung 9.15: Vergleich des Sommerfeldkoeffizienten zwischen Druck- und Legierungsexperimenten (Eom et al. aus [107])

Die Senkrechte in der Abbildung soll die Lage des Maximums andeuten. Dieses befindet sich bei ca. 1 GPa und übersteigt damit den bisher aus der Extrapolation bestimmten kritischen Druck. In einem gemeinsamen Phasendiagramm für Druck- und Legierungsexperimente soll daher diese Extrapolation überprüft werden. Dazu wird die jeweilige Zusammensetzung wieder in einen chemischen Druck relativ zu $CeCoGe_{2.1}Si_{0.9}$ umgerechnet. Um konsistent zu bleiben, muss außerdem eine Messkurve von Eom et al. neu bewertet werden. Die Autoren hatten den Peak in C/T von $CeCoGe_2Si$ als Anzeichen für kurz-

reichweitige magnetische Wechselwirkungen interpretiert. Da diese Kurve aber noch ein eindeutiges Maximum zeigt, wird ihr hier eine Ordnungstemperatur von 2.2 K zugeordnet, die aber nach dem Verfahren von Eom et al. bestimmt wurde. Diese Temperatur entspricht in etwa der Peak-Temperatur, die die Autoren in einer SQUID-Messung festgestellt haben. Die durch diese Neubewertung auftretende Verschiebung des Datenpunktes ist im nachfolgenden Diagramm durch einen Doppelpfeil gekennzeichnet.

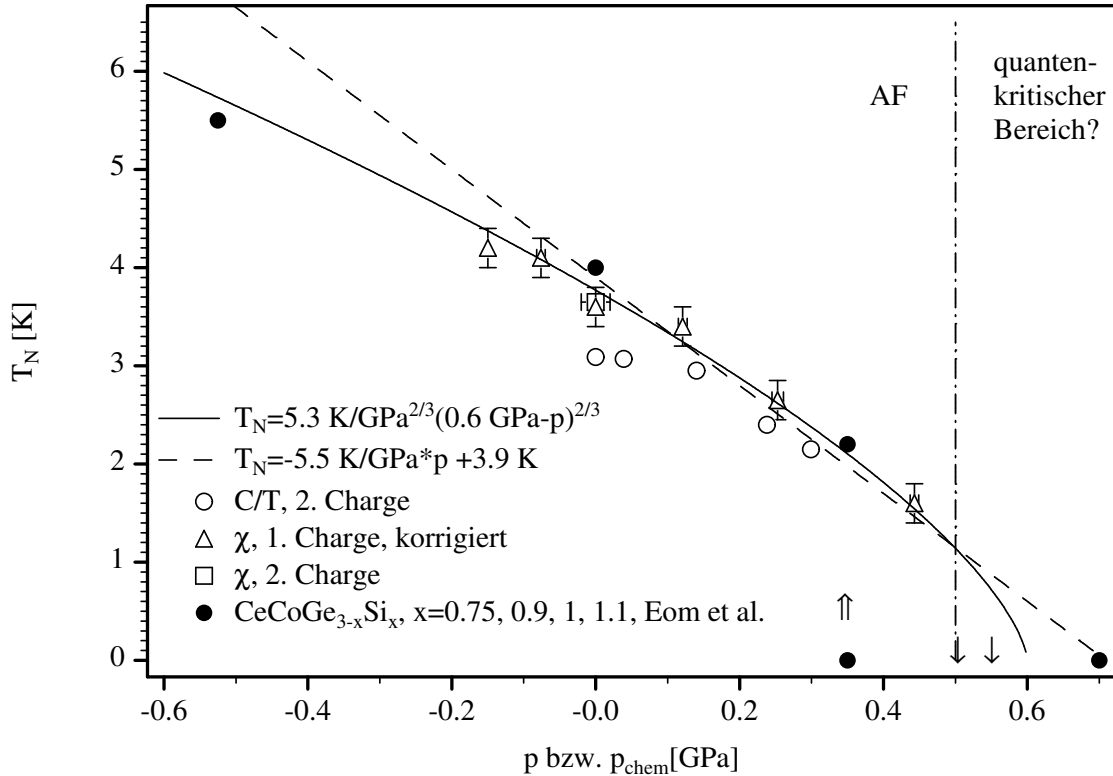


Abbildung 9.16: Gemeinsames Phasendiagramm für Druck- und Legierungsexperimente an $CeCoGe_{2.1}Si_{0.9}$ (Eom et al. aus [107]). Der chemische Druck berechnet sich nach der Formel $p_{chem} = (x - 0.9) * 3.5$ GPa, was einem Kompressionsmodul von 95 GPa entspricht.

Es zeigt sich, dass auch hier die Ergebnisse aus Druck- und Legierungsexperimente gut übereinstimmen. Je nach dem, ob nun zwei- oder dreidimensionale Fluktuationen den Quantenphasenübergang beherrschen, befindet sich die Legierung $CeCoGe_{1.9}Si_{1.1}$ bereits hinter (3d) oder kurz vor (2d) dem quantenkritischen Punkt.

Eom et al. verstehen ihre Ergebnisse so, dass der quantenkritische Bereich zwischen $x=1.1$ und $x=1.5$ liegt, was einem chemischen Druck relativ zu $CeCoGe_{2.1}Si_{0.9}$ von 0.7 und 2.1 GPa entspricht [153]. All diese Legierungen zeigen im Widerstand ein weitgehend lineares Verhalten in einem Temperaturintervall von 0.03 bis 6 K. Außerdem haben die Autoren die Daten der reduzierten spezifischen Wärme im Bereich zwischen 0.15 und 10 K auf eine logarithmische Temperaturabhängigkeit untersucht. Ein solches Verhalten wurde bei allen Legierungen festgestellt, jedoch immer mit einer Abweichung bei tiefen Temperaturen. Mit zunehmender Silizium-Konzentration ist das Intervall, in dem die Abhängigkeit $C/T = \gamma_0 - \alpha \ln T$ festgestellt wurde, angewachsen. Die Werte von γ_0 und α haben sich dabei deutlich verringert. Eine eindeutige Aussage, welche Zusammensetzung der kritischen Konzentration entspricht, ist damit nicht möglich.

μ^+ SR-Messungen an $CeCoGe_{1.8}Si_{1.2}$ belegen, dass in dieser Substanz noch etwa 50% des Volumens einen magnetischen Ordnungsübergang bei 0.5 K zeigt [160]. Dies ist die gleiche Temperatur, bei der auch die Abweichung vom logarithmischen Verhalten in der reduzierten spezifischen Wärme auftritt. Da die Messergebnisse auch konsistent mit einer breiten Verteilung der RKKY-Wechselwirkungsenergie sind, halten Krishnamuthy et al. den Einfluss von Unordnung für wahrscheinlich. Diese könnte aus der zufälligen Verteilung der Silizium-Atome auf die beiden unterschiedlichen Germanium-Plätze resultieren [161].

Eine weitergehende Interpretation der Autoren besagt, dass sich in der Legierung eine Griffiths-Phase mit antiferromagnetischen Clustern gebildet haben könnte. Die Auswertung der Relaxationsraten führt auf einen Wert von $\lambda = 0.72$ bei $CeCoGe_{1.8}Si_{1.2}$. Erst die Ergebnisse aus den μ^+ SR-Messungen an $CeCoGe_{1.5}Si_{1.5}$ zeigen keinerlei statische magnetische Ordnung mehr, so dass Krishnamurthy et al. hier den quantenkritischen Punkt als erreicht ansehen [162].

Auffällig an dieser Erklärung ist aber, dass der quantenkritische Punkt in diesem Fall nicht mit einer Extrapolation der Ordnungstemperatur auf ihren Nullpunkt in einen Zusammenhang gebracht werden kann. Auch das Maximum im Sommerfeldkoeffizienten als weiterer ausgezeichneter Punkt liegt bei sehr viel niedrigeren Drücken. Außerdem haben die Widerstandsmessungen von de Medeiros an $CeCoGe_{2.1}Si_{0.9}$ gezeigt, dass das Material

unter einem (umgerechneten) Druck von 1.14 GPa oberhalb von 2 K eine quadratische Temperaturabhängigkeit zeigt und somit eher jenseits des quantenkritischen Punktes im Fermi-Liquid-Bereich einzuordnen ist [121].

Da selbst $CeCu_6$ als prototypisches Fermi Liquid Anzeichen für einen antiferromagnetischen Ordnungsübergang bei ca. 2 mK zeigt [163], ist das vollständige Fehlen von statischer magnetischer Ordnung als notwendiges Kriterium für das Vorliegen eines quantenkritischen Punktes fraglich.

Ein abschließender Vergleich zwischen den bisherigen Ergebnissen aus den Legierungs- und den Druckexperimenten soll die Einordnung in das im Abschnitt 7.2.1 vorgestellte Doniach-Diagramm darstellen. Dabei wurde mit Hilfe eines geschätzten Kompressionsmoduls von 95 GPa für das gesamte Legierungssystem sowie die eingezeichnete Orientierungslinie das Volumen in einen chemischen Druck relativ zu $CeCoGe_{2.1}Si_{0.9}$ umgerechnet.

Wie Abbildung 9.17 zeigt, fügen sich die Ergebnisse aus den Druckexperimenten gut an den bereits für das gesamte Legierungssystem angenommenen parabolischen Verlauf an. Diese Auftragung macht auch deutlich, wie eng die Legierung $CeCoGe_2Si_1$ und die hohen Druckschritte der spezifischen Wärme beieinander und wie nah alle drei am quantenkritischen Punkt liegen. Aus dieser Perspektive erscheint das von Krishnamurthy et al. als ausgezeichnete Legierung angegebene Material ($CeCoGe_{1.5}Si_{1.5}$) bei zu hohen Drücken zu liegen.

Die Abbildung 9.18 zeigt noch einmal einen Ausschnitt aus diesem Doniach-Diagramm. Allerdings sind hier die Legierungen, die nach Krishnamurthy noch teilweise statische magnetische Ordnung bilden, mit ihrer Ordnungstemperatur eingetragen. Als weitere charakteristische Temperatur ist das Abweichen vom logarithmischen Verlauf bei den beiden höchsten Drücken in der spezifischen Wärme eingetragen. Dies erscheint sinnvoll, da in der reduzierten spezifischen Wärme von Eom et al. bei den Temperaturen, die Krishnamurthy et al. als Ordnungstemperaturen identifiziert haben, ebenfalls eine deutliche Steigungsänderung auftritt [153], [162].

Die sich so ergebende Reihe der Datenpunkte zeigt nun kurz vor dem Erreichen des

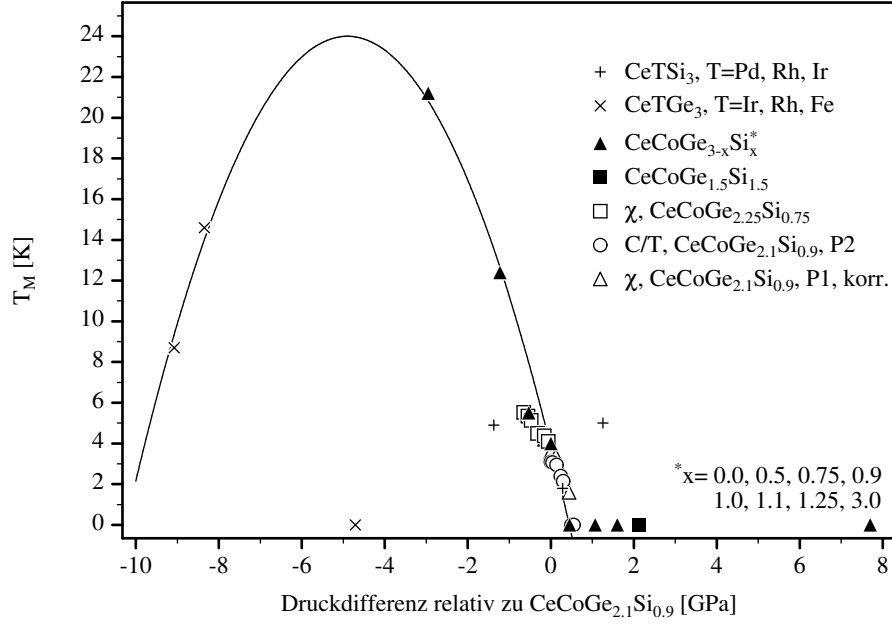


Abbildung 9.17: Gemeinsames Doniach-Diagramm für Druck- und Legierungsexperimente. Die Daten für die Si-Verbindungen stammen aus [122], [108], für die Ge-Verbindungen wurden sie entnommen aus [108], [116]. Bei den Daten von Eom et al. wurde die von Krishnamurthy als kritische Legierung angegebene Zusammensetzung $x = 1.5$ besonders hervorgehoben [107], [162]. Die Ergebnisse aus der Suszeptibilitätsmessung an Probe 1 (P1) wurden so korrigiert, dass sie der Zusammensetzung von $CeCoGe_{2,15}Si_{0,85}$ entsprechen.

Temperatur-Nullpunktes das Ausweichen zu höheren Drücken (die erste Orientierungsline gibt wie in Abbildung 9.17 im Groben den gesamten Verlauf wider). Dies könnte nach Krishnamurthy et al. auf die strukturelle Unordnung zurückzuführen sein.

9.4.4 „Upturn“ bei tiefen Temperaturen

Wie bereits bemerkt, weist die reduzierte spezifische Wärme der in dieser Arbeit untersuchten Probe bei tiefen Temperaturen unterhalb von 700 mK einen Upturn auf. Die Höhe dieses Anstiegs beläuft sich in C/T auf etwa 0.03 J/mol K^2 .

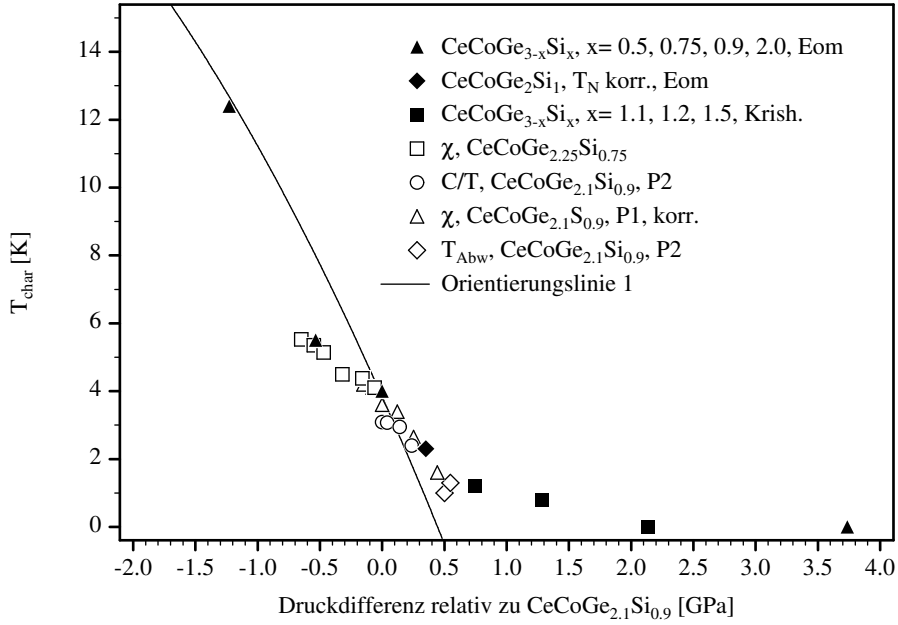


Abbildung 9.18: Ausschnitt aus dem Doniach-Diagramm mit Fokus auf den quantenkritischen Bereich. Daten entnommen von Eom et al. [107] und Krishnamurthy et al. [162]

In der spezifischen Wärme selbst ist statt eines Anstiegs ein sehr kleiner Buckel mit einer Anfangshöhe von ca. 0.015 J/mol K zu beobachten (Abbildung 9.19). Dieser ist sowohl in der Nulldruckmessung zu sehen als auch bei den folgenden Druckschritten bis 0.5 GPa. Er schwächt sich von Schritt zu Schritt ab und ist bei 0.55 GPa nicht mehr auflösbar. Um eine Überlagerung der Messkurven zu vermeiden, sind die Messpunkte bei diesem Druckschritt in Abbildung 9.19 mit einem Offset von 0.03 J/mol K versehen worden. Es scheint zunächst so, dass die Probe von Eom et al. diesen Buckel nicht zeigt. Allerdings wird dieser ungestörte Verlauf von nur zwei Messpunkten gebildet, von denen bestenfalls einer eine signifikante Abweichung von dem in dieser Arbeit vorgestellten Messergebnis zeigt. Dagegen ist im Verlauf der reduzierten spezifischen Wärme von $CeCoGe_2Si_1$ ebenfalls in den beiden letzten Messpunkten ein Anstieg zu sehen, der zu dem vom Druckschritt bei 0.3 GPa passt.

Eom et al. haben an dieser Probe auch AC-Suszeptibilitätsmessungen in einem Temperaturbereich bis 30 mK vorgenommen [153]. Dabei zeigt sich eine Anomalie mit einem Peak

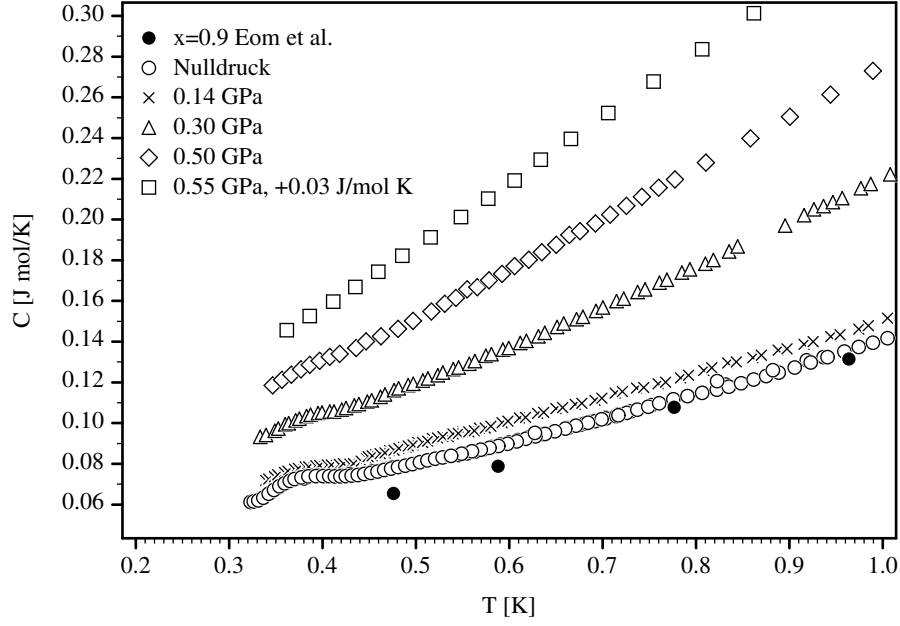


Abbildung 9.19: Upturn bzw. Buckel im Tieftemperaturbereich der spezifischen Wärme von $CeCoGe_{2.1}Si_{0.9}$, Verlauf bei 0.55 GPa mit Offset von 0.03 J/mol K^2 , Eom et al. aus [107]

um etwa 150 mK. Weil dieser Peak von einem paramagnetischen Untergrund überlagert ist, kann der Beginn seines Anstiegs nicht festgestellt werden.

Als Ursache für diese Anomalie kommt damit zum einen eine magnetische Fremdphase in Betracht, die sich sowohl in dem hier untersuchten und in dem von Eom et al. hergestellten Material gebildet hätte. Zum anderen könnte auch das Bulkmaterial selbst einen weiteren Phasenübergang bei sehr tiefen Temperaturen durchlaufen. Dieser Phasenübergang wäre druckabhängig und würde zwischen 0.5 GPa und 0.55 GPa stark unterdrückt oder zu tieferen Temperaturen verschoben. Da das Verschwinden in der Nähe des quantenkritischen Bereichs liegt, könnte auch hier ein Zusammenhang bestehen.

Ein ähnliches Verhalten hat Neemann auch bei Druckexperimenten an $CePd_2Al_2Ga$ festgestellt [133]. (Das Molgewicht dieser Legierung liegt rund 26% über der von $CeCoGe_{2.1}Si_{0.9}$.) Die untersuchte Probe zeigt bei einem Druck von 2.36 GPa in C/T einen magnetischen Peak von ca. 0.2 J/mol K^2 bei etwa 1.7 K, der sicher zu den Bulkigenschaften von $CePd_2Al_2Ga$ gehört. Bei diesem Druckschritt zeigt sich erstmals unterhalb von 500 mK

einen leichter Anstieg um 0.02 J/mol K^2 mit auf 300 mK fallender Temperatur. Innerhalb einer Druckerhöhung um 0.56 GPa verschwindet die magnetische Ordnung und es stellt sich quantenkritisches Verhalten charakterisiert durch ein Wurzel-T-Gesetz ein. Gleichzeitig wächst der Upturn bis auf 0.05 J/mol K^2 an. Diese charakteristischen Größen liegen in ähnlichen Bereichen wie die bei $CeCoGe_{2.1}Si_{0.9}$ festgestellten Ergebnisse. Dies gilt auch für die Druckänderung, nicht aber für den Druckbereich.

Zu prüfen bleibt, ob diese Ähnlichkeit daher rührt, dass bei Neemann und in dieser Arbeit die gleiche Messtechnik verwandt wurde. Die Tatsache, dass die Druckbereiche, in denen der Upturn beobachtet wird, so unterschiedlich ist, schließt unbekannte Phasenübergänge in der Addenda aus. Damit reduziert sich die mögliche Fehlerquelle auf das Messverfahren selbst. Dass dieses nicht mit einem prinzipiellen systematischen Fehler behaftet ist, belegen die Ergebnisse der Druckschritte, bei denen kein Upturn gefunden wurde. Das wiederum bedeutet, dass das Messverfahren nur bei bestimmten thermischen Zuständen fehlerhaft arbeiteten würde.

Unter der Einwirkung von Druck ändern sich sowohl die thermischen Widerstände als auch die Kapazitäten, so dass die Möglichkeit, dass unter bestimmten Bedingungen das zur Auswertung verwendete thermische Modell die Realität ungenügend beschreibt, grundsätzlich gegeben wäre. Als Messgrößen zur Beurteilung des Modells stehen die Probenkapazität und die äußere Relaxationszeit zur Verfügung, woraus sich der gesamte thermische Widerstand zwischen Probe und Temperaturbad mit $\tau = RC$ ermitteln lässt (siehe Abschnitt 8.4.2). Die Kapazität der Addenda ist -da aufgrund der unterschiedlichen Druckabhängigkeit keine unbekannten Phasen zu berücksichtigen sind und sie sehr klein ist- vernachlässigbar.

Ein Vergleich der Rohdaten bei verschiedenen Druckschritten zeigt, dass die Relaxationszeit von der Nulldruck-Messung zum Druckschritt von 0.3 GPa von 30 s auf 8 s abgesunken ist. Dagegen hat sie sich beim Übergang von 0.3 GPa auf 0.55 GPa praktisch gar nicht mehr verändert. Da der Unterschied der Kapazitäten zwischen den Druckschritten ebenfalls sehr klein ist, werden sich die thermischen Verhältnisse kaum verändert haben. Dennoch ist der Upturn sukzessive kleiner geworden. Ähnliches gilt für das Auftauchen der Anomalie in den Daten von Neemann [157].

Dass sich die Widerstände und Kapazitäten nur marginal zwischen einer Messung mit

und einer ohne Anomalie unterscheiden, ein Fehler des Messverfahrens aber nur aufgrund einer Änderung dieser thermischen Verhältnisse vorstellbar ist, lässt das Vorliegen eines systematischen Fehlers somit unwahrscheinlich erscheinen.

Weitere Beispiele für Materialien, bei denen mit NFL-Verhalten auch ein Upturn in C/T zu finden ist, sind $YbRh_2Si_2$ und $U_{0.2}Y_{0.8}Pd_3$ [158], [159].

9.5 Messungen unter zusätzlichem Einfluss eines äußeren Magnetfeldes

Wie bereits erwähnt, kann als weiterer Parameter zur Änderung des Austauschintegrals J ein äußeres Magnetfeld angelegt werden. So ist von dem Legierungssystem $CeCu_{5-x}Au_x$ bekannt, dass es sich durch Zulegieren von Gold vom Fermi-Liquid in einen antiferromagnetischen Zustand treiben lässt. Dieses kann sowohl durch Anlegen von Druck als auch durch ein äußeres Magnetfeld wieder rückgängig gemacht werden. Dabei entspricht ein Magnetfeld von 1 T etwa dem Druck von 0.65 GPa oder einer Konzentrationsänderung von $\Delta x = 0.3$ [156], [164].

Um zu prüfen, ob sich im vorliegenden Legierungssystem ein ähnliches Verhalten unter Einfluss eines äußeren Feldes zeigt, ist zunächst eine Suszeptibilitätsmessung an der zweiten Charge vorgenommen worden. Dazu wurde die gesamte Schmelzpille in einem Spulensystem ohne Einwirkung von Druck (siehe Anhang 1) mit einem Erregerstrom von 8 mA bei 1210 Hz vermessen. Der Strom der supraleitenden Feldspule² wurde in zwei Schritten von 0 auf 7.5 A erhöht.

Offensichtlich beeinflussen schon relativ kleine Felder die magnetische Ordnung innerhalb der Probe deutlich. Neben einem Abflachen des Peaks ist auch die Verschiebung des Maximums zu tieferen Temperaturen zu beobachten. Unterstellt man eine ähnliche Abhängigkeit für die durch das Feld verursachte Verlagerung des Maximums wie beim Druck, so lassen sich die Ergebnisse zusammen in ein Phasendiagramm einordnen (siehe Abbildung 9.21).

Aus dem Vergleich der Daten unter Druck und den Feldmessungen kann der ungefähre

²Eigenbau des Instituts, Feldfaktor 0.1 T/A

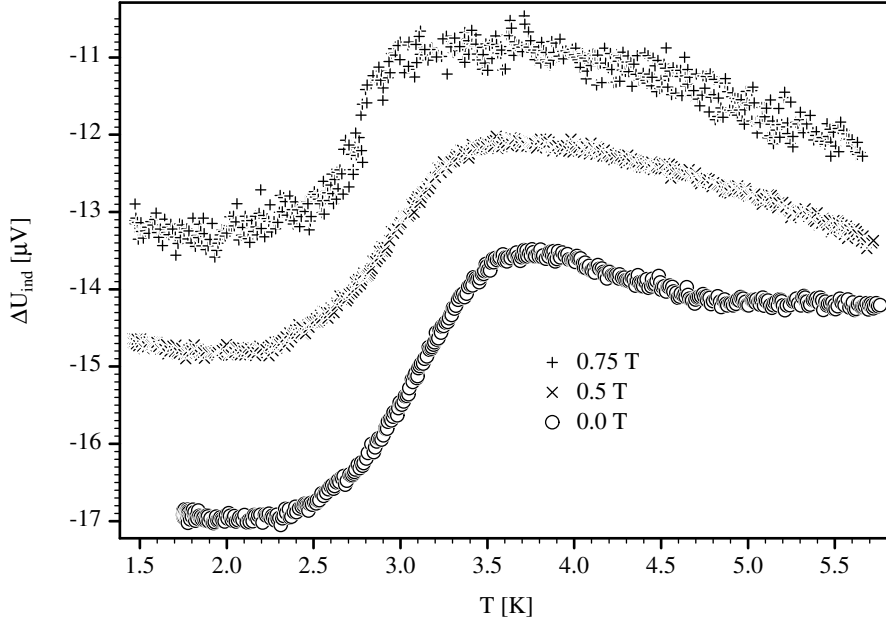


Abbildung 9.20: Änderung der AC-Suszeptibilität von $CeCoGe_{2.1}Si_{0.9}$ im äußeren Magnetfeld (2. Charge).

Zusammenhang:

Eine Erhöhung der Feldstärke um 1 T entspricht etwa einer Druckzunahme von 0.25 GPa.

abgeleitet werden.

Die zur Verfügung stehende Ausrüstung erlaubte eine maximale Feldstärke von 2.11 T, was also nach obiger Abschätzung einem Druck von ca. 0.53 GPa entspräche. Die Extrapolation der bisherigen Messdaten von $CeCoGe_{2.1}Si_{0.9}$ zeigt aber, dass dies kleiner als der kritische Druck ist. Daher wurden die folgenden Messungen der spezifischen Wärme an dem bereits mit 0.55 GPa belasteten Material vorgenommen.

Wie in Abbildung 9.22 zu sehen, schwächt sich mit zunehmendem Feld der schon bei der Nullfeldmessung nur noch schwache Buckel um 1.4 K weiter ab und verschwindet schließlich bei 0.7 T ganz. Das temperaturabhängige Verhalten von C/T geht in einen rein logarithmischen Verlauf über. Bei einem Feld von 1.0 T ist der Offset noch einmal leicht

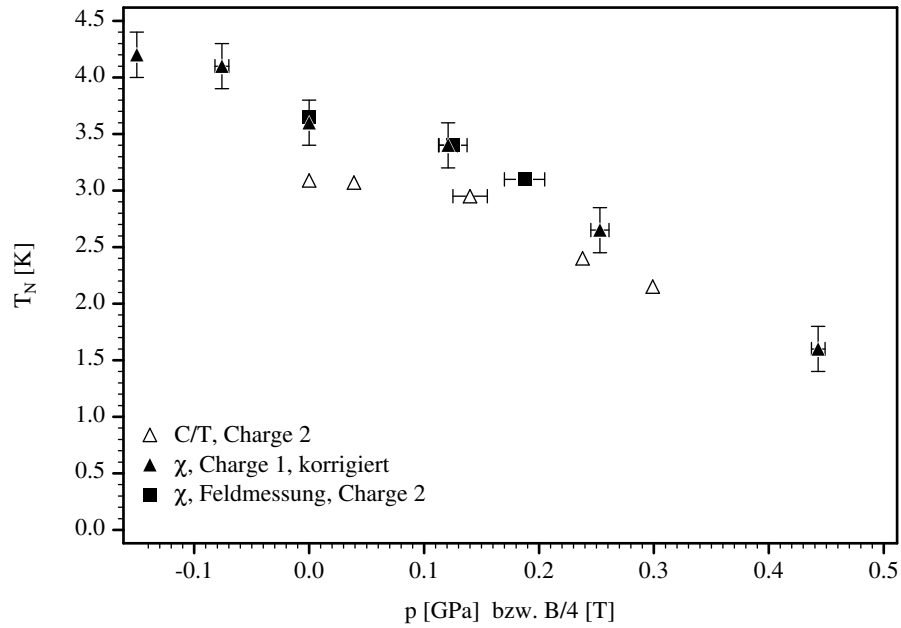


Abbildung 9.21: Vergleich zwischen Druck- und Magnetfeldabhängigkeit der Ordnungstemperatur von $CeCoGe_{2.1}Si_{0.9}$.

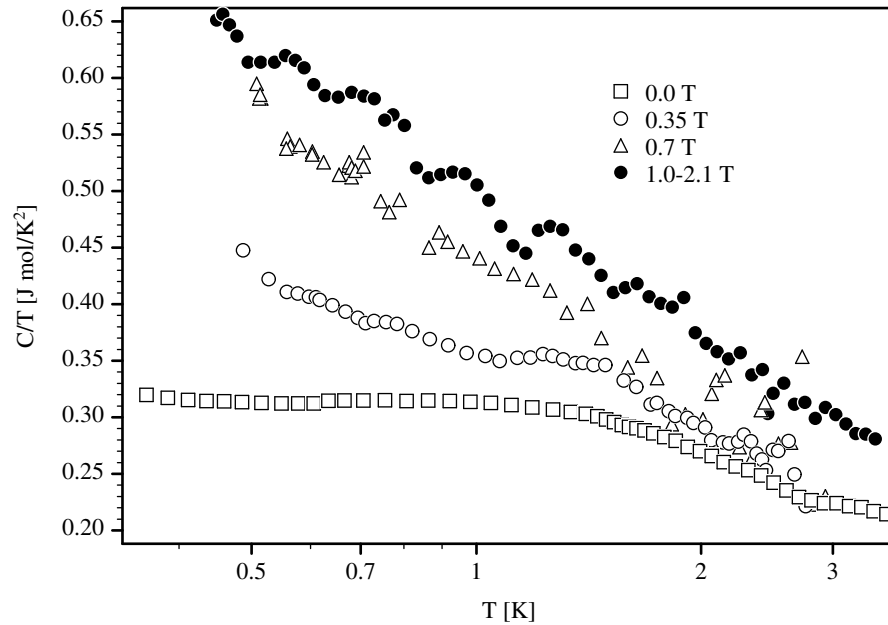


Abbildung 9.22: Reduzierte spezifische Wärme von $CeCoGe_{2.1}Si_{0.9}$ bei 0.55 GPa in verschiedenen Magnetfeldern.

angewachsen, danach verursacht selbst eine Verdoppelung der Feldstärke auf 2.11 T keine Änderung mehr. (Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur eine der Messungen bei 1.0, 1.7 und 2.1 T in der Grafik dargestellt, da sich das temperaturabhängige Verhalten der anderen im Rahmen der Messgenauigkeit nicht unterscheidet.)

Wie erwartet, unterdrückt also das äußere Magnetfeld die restliche noch vorhandene magnetische Ordnung soweit, dass das System bei ca. 0.7 T den quantenkritischen Punkt erreicht. Nach der oben gemachten Abschätzung entspricht das etwa einem Gesamtdruck von $0.55 + 0.175 = 0.725$ GPa auf $CeCoGe_{2.1}Si_{0.9}$. Nach Abbildung 9.5 erreicht man etwa diesen Druck mit einer Extrapolation der Ordnungstemperatur nach Moriya, wobei die zwischen den beiden Chargen vorhandene Druckverschiebung von 0.15 GPa mit beachtet werden muss. Sehr dicht an diesem Punkt liegt die Legierung $CeCoGe_{1.9}Si_{1.1}$, welche aber noch keinen durchgängig logarithmischen Verlauf in der reduzierten spezifischen Wärme aufweist.

Ein weiterer Vergleich mit den Legierungsexperimenten von Eom et al. zeigt, dass die Steigung bei dieser Feldstärke eher der des temperaturabhängigen Verhaltens der Legierung $CeCoGe_{1.75}Si_{1.25}$ entspricht (Abbildung 9.23). Allerdings sind die absoluten Werte unterschiedlich.

Ungewöhnlich ist auch der weitere Verlauf der Messung. Zum einen wurde eine Offset-Erhöhung nach Erreichen des quantenkritischen Punktes bisher noch nicht dokumentiert. Dies mag aber daran liegen, dass die Auflösung von Druck- oder Legierungsexperimenten in der Regel nicht so fein ist. Zum anderen scheint sich der quantenkritische Zustand über einen breiteren Bereich zu etablieren.

Dieser Befund passt zu den Ergebnissen von Eom et al. [153]. Die Autoren haben den Widerstand der Legierungen $x=1.1$, 1.25 und 1.5 in Magnetfeldern bis 4 T untersucht. Dabei stellten sie zunächst das Verschwinden der magnetischen Wechselwirkungen fest. Die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes blieb aber bei allen Legierungen auch bei hohen Feldern annähernd linear, und ein Übergang zum Fermi-Liquid-Verhalten konnte nicht festgestellt werden. Um hierfür eine Erklärung zu finden, wird die Abhängigkeit der charakteristischen Größen von einem Magnetfeld im folgenden genauer betrachtet.

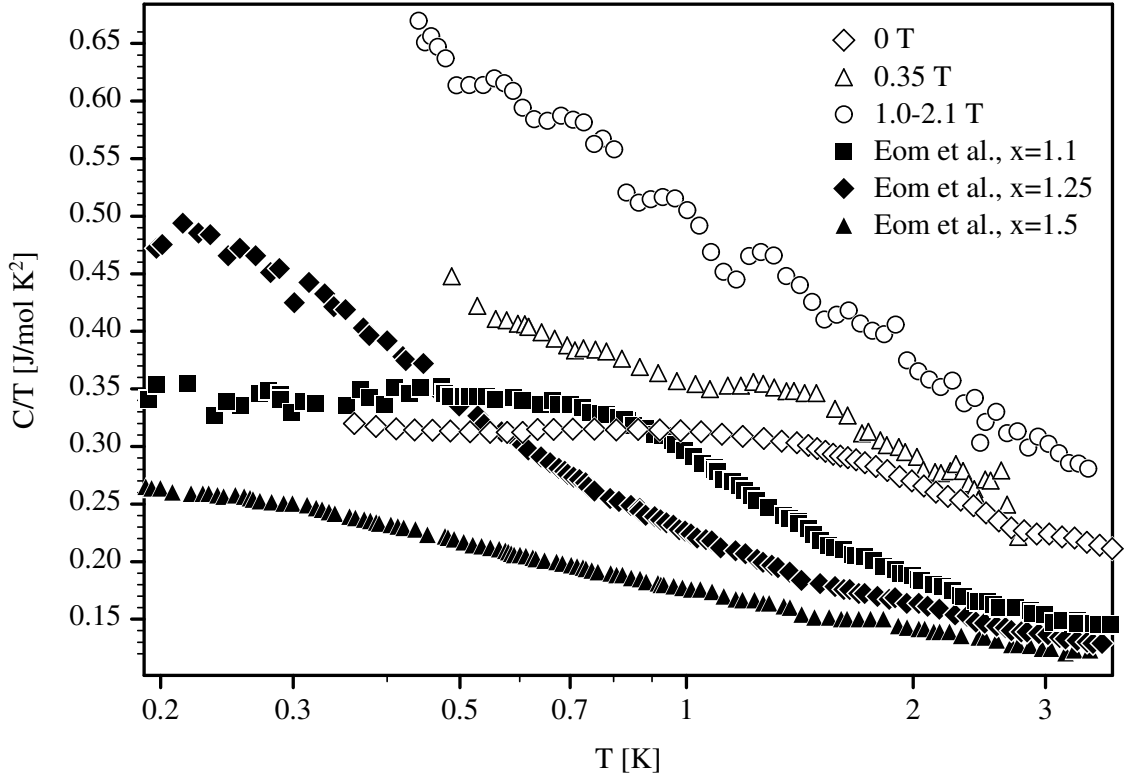


Abbildung 9.23: Reduzierte spezifische Wärme von $CeCoGe_{2.1}Si_{0.9}$ bei 0.55 GPa in ausgewählten Magnetfeldern im Vergleich zum Legierungsexperiment [153].

Von der RKKY-Wechselwirkung ist bekannt, dass ihre Feldabhängigkeit für Elektronen, deren effektive Masse mindestens in der Größenordnung der Elektronenmasse liegt, komplett vernachlässigbar ist [165]. Die Kondo-Temperatur dagegen wächst unter dem Einfluss eines Magnetfeldes der Stärke H wie [167]:

$$k_B T_K(H) = \sqrt{(k_B T_K(H = 0))^2 + (\mu_{eff} H)^2} \quad (9.3)$$

Die Beeinflussung des Kondo-Effektes lässt sich also mit einer charakteristischen Feldstärke H_K beschreiben [166]:

$$H_K = \frac{k_B T_K}{\mu_{eff}} \quad (9.4)$$

Für $CeCoGe_{2.1}Si_{0.9}$ ohne angelegten Druck ist die Kondo-Temperatur mit 40 K abgeschätzt

worden (siehe Abschnitt 7.2.2), was einem „Kondo-Feld“ von ca. 20 T entspricht. Dieses liegt um etwa eine Größenordnung höher als die im Experiment erreichte Feldstärke, so dass auch die Kondo-Temperatur nur sehr wenig verschoben wurde (nach (9.3) um weniger als 1 K).

Diese Änderung der Kondo-Temperatur kann mit der durch einen Druck von 0.53 GPa erwarteten nach (7.7) (mit einem Kompressionsmodul von 95 GPa) von rund 15 K verglichen werden. Danach ist der Übergang zum quantenkritischen Verhalten im Magnetfeld nicht auf ein einfaches Anwachsen der Kondo-Temperatur zurückzuführen. Vielmehr sind die Einflüsse des Magnetfeldes auf das gesamte Elektronensystem offenbar andersartig.

Dass sich das magnetische Verhalten in Druck- oder Legierungsexperimenten nicht immer durch eine Variation eines Magnetfeld nachbilden lässt, zeigen auch die Untersuchungen von Umeo und Kim et al. an $CeNi_7$ und die von Steglich und Heuser et al. an $CePtSi_{1-x}Ge_x$ [168], [169], [170], [171]. Allerdings zeigten in diesen beiden Fällen die Messungen im Magnetfeld nicht das in den vorangegangenen Experimenten gefundene quantenkritische Verhalten.

9.6 Plausibilitätsbetrachtung

Die Tatsache, dass das hier untersuchte Material im Magnetfeld ein für diese Materialklasse recht ungewöhnliches Verhalten aufweist, veranlasst zu einer erneuten Prüfung des Messsystems. Die im Abschnitt 8.4.2 dargelegte Untersuchung könnte den Schluss zulassen, dass es durch eine Veränderung der thermischen Eigenschaften des Probengießlings – verursacht durch das magnetische Feld – zu einer fehlerhaften Bestimmung der spezifischen Wärme gekommen ist. Eine einfache Überlegung kann dies widerlegen.

Dazu sei angenommen, dass es tatsächlich einen systematischen Messfehler gab, der das Messergebnis verfälscht hat. Da das Legierungssystem eine typische Entwicklung zeigt, sollte das „richtige“ Ergebnis etwa dem von $CeCoGe_{1.75}Si_{1.25}$ entsprechen. Damit müsste das Messergebnis um etwa 50 % korrigiert werden. Da ein solcher systematischer Messfehler die Bestimmung der Kapazität des gesamten Gießlings betrifft, müssen also die Rohdaten

-vor Abzug der Addendakapazität- um diesen Prozentsatz reduziert werden. Die Addendakapazität, die sehr gut bekannt ist, wird anschließend abgezogen. In Abbildung 9.24 ist das Ergebnis dieser Prozedur dem bisher betrachteten Messergebnis so wie den drei im relevanten Bereich liegenden Legierungsmessreihen gegenübergestellt.

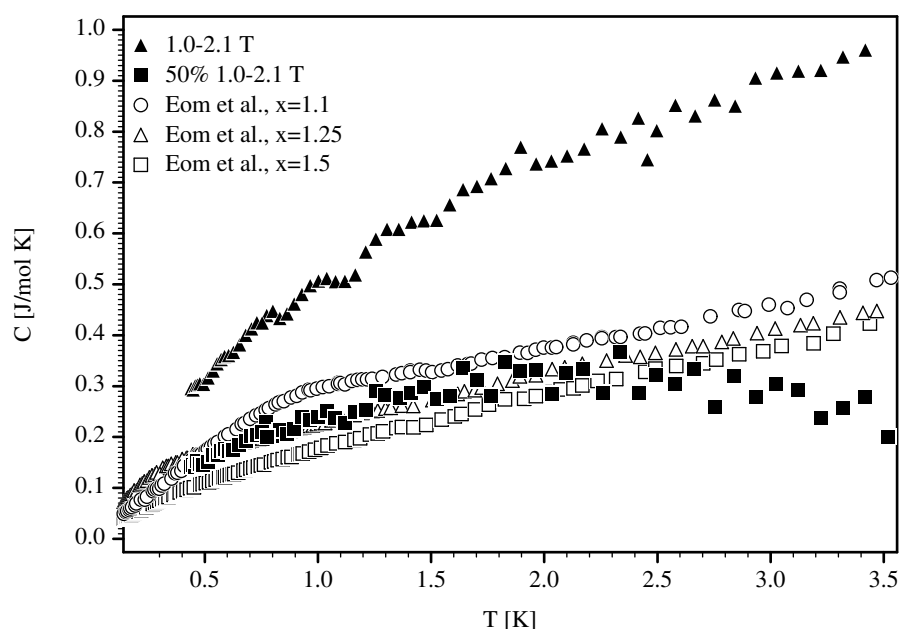


Abbildung 9.24: Vergleich der nochmals korrigierten spezifischen Wärme im Magnetfeld mit den Ergebnissen aus den Legierungsexperimenten [153].

Während im Tieftemperaturteil die Daten der korrigierten Kurve mit denen des Legierungssystems zusammen passen, stellt sich bei höheren Temperaturen ein Abfall der spezifischen Wärme ein. Dieser ist zweifelsfrei auf den überkompensierten Addendaanteil des im Gießling vorhandenen Indiums zurückzuführen. Wie die Krümmung belegt, handelt es sich in diesem Temperaturbereich bereits um die Wärmekapazität des Gitters, welche durch ein Magnetfeld nicht beeinflusst wird.

Ein über den gesamten Temperaturbereich konstanter systematischer Fehler in dieser Größenordnung ist damit ausgeschlossen. Ein kleinerer Fehler wäre zwar denkbar, würde aber an der vorhandenen Abweichung vom typischen Verhalten grundsätzlich nichts ändern. Sollte also ein systematischer Fehler vorhanden sein, der diese untypische Entwicklung der spezifischen Wärme im Magnetfeld hervorruft, müsste dieser gerade eine solche Tempera-

turabhängigkeit aufweisen, dass bei hohen Temperaturen der Fehler klein ($< 10\%$) und bei niedrigen sehr groß (ca. 50%) ist. Dabei müsste er gerade so wirken, dass trotz Addendakorrektur schließlich ein glatter logarithmischer Verlauf in C/T auftritt. Diese Annahme erscheint daher sehr unwahrscheinlich.

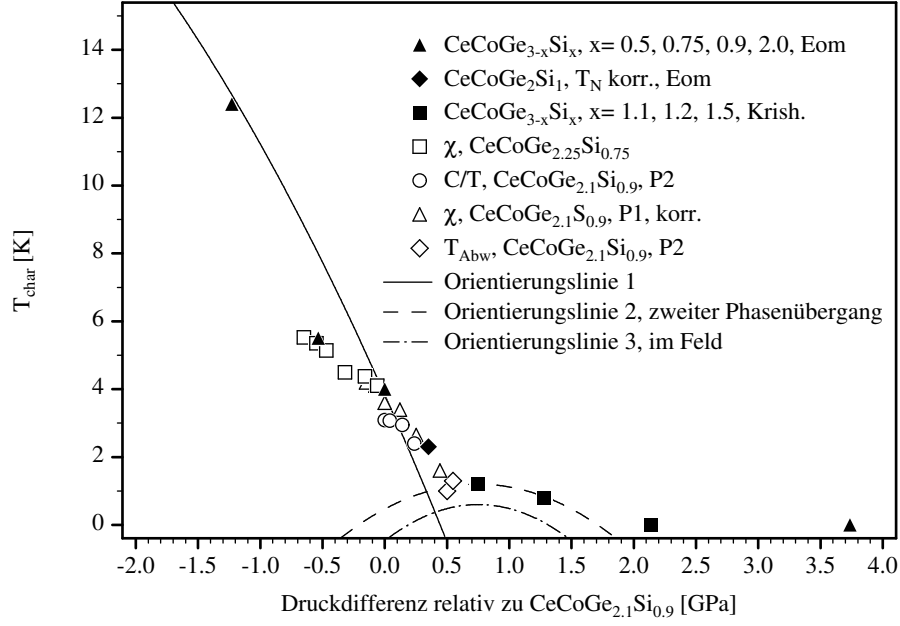
9.7 Abschlusshypothese

Da die Art der magnetischen Fluktuationen im Bereich des quantenkritischen Punktes bisher noch unverstanden ist, ist man bei Erklärungen auf Spekulationen angewiesen. Die folgende Überlegung ist daher als Versuch zu verstehen, die Messergebnisse dieses Kapitels aus empirischer Sicht zusammenzufügen.

Die Vergleiche zwischen den verschiedenen Druck- und Legierungsexperimenten zeigen im allgemeinen eine recht gute Übereinstimmung. Unstimmigkeiten treten erst in dem Bereich auf, in dem quantenkritische Phänomene erwartet werden. Um alle bisher dargelegten Ergebnisse in ein gemeinsames Bild einzupassen, sei noch einmal der Ausschnitt aus dem Doniach-Diagramm in Abbildung 9.18 aufgegriffen.

Wie die in dieser Auftragung eingezeichnete zweite Orientierungslinie andeuten soll, könnten die von Krishnamurthy et al. bestimmten Ordnungstemperaturen auch mit der Bildung einer weiteren Phase zusammenhängen (siehe Abbildung 9.25). Diese wäre dann -im Unterschied zur „normalen“ antiferromagnetischen Phase- auf unterschiedliche Weise vom angelegten Druck oder der Änderung der Zusammensetzung abhängig. Das sich so ergebende Bild erinnert an das Phasendiagramm, wie es bei Substanzen mit einem supraleitenden Übergang im quantenkritischen Bereich zu finden ist.

Analog zur Supraleitung könnte dieser neue Phasenübergang durch die magnetischen Fluktuationen im quantenkritischen Bereich hervorgerufen werden. Diese so vermittelte Wechselwirkung müsste eine Kombination entgegengesetzter Spins bewirken. Eine solche antiferromagnetische Ordnung wäre mit den Ergebnissen von Krishnamurthy et al. konsistent. Außerdem könnte ein Magnetfeld diese „Paarung“ aufheben, da es eine Gleichrichtung der Spins bewirkt. Das bedeutet, die bisherigen Experimente im Magnetfeld wären nicht



Abbildungung 9.25: Ausschnitt aus dem Doniach-Diagramm mit Fokus auf den quantenkritischen Bereich. Daten entnommen von Eom et al. (Eom) [107] und Krishnamurthy et al. [162]. Andeutung einer zweiten Phasengrenze durch die Orientierungslinie 2.

äquivalent zum Anlegen von Druck. Vielmehr würde das Magnetfeld diese Zwischenphase immer mehr unterdrücken, wie das die dritte Orientierungslinie verdeutlichen soll. Nach der Berechnung der Kondo-Temperatur im magnetischen Feld (9.3 wären Kondo- und RKKY-Wechselwirkung unter Feldeinwirkung annähernd gleich geblieben, und man hätte sich im Phasendiagramm nicht oder nur wenig längs der Abszisse bewegt.

Da sich das mit 0.55 GPa belastete Material bereits sehr dicht am quantenkritischen Punkt (hier die Extrapolation von T_N gegen Null) befindet, wäre das quantenkritische Verhalten durch die Eigenschaften der neuen Phase überdeckt. Daher ist erst in den Feldmessungen ein Übergang zum quantenkritischen Verlauf sichtbar. Eine weitere Erhöhung der Feldstärke über den Zusammenbruch der neuen Phase hinaus hätte keinen Einfluss mehr, wie das in den Messungen auch zu sehen ist. Erst Magnetfelder in der Größenordnung des Kondo-Feldes sollten wieder Veränderungen im Temperaturverlauf der spezifischen Wärme hervorrufen können, da diese dann eine Verschiebung der Kondo-Temperatur bewirkten,

was sich ähnlich wie eine weitere Druckerhöhung bemerkbar machte und so einen Übergang zum Fermi-Liquid ermöglichte.

In dieses Bild könnte sogar die in den Druckmessungen der spezifischen Wärme beobachtete Anomalie bei sehr tiefen Temperaturen aufgenommen werden. Dieser “Upturn”, könnte ebenfalls auf die Bildung der neuen Phase zurückgeführt werden. Seine charakteristische Temperatur wäre dann links neben der 1. Orientierungslinie auf der zweiten einzutragen. Dies wäre analog zu den supraleitenden Materialien, bei denen sich trotz noch vorhandener antiferromagnetischer Ordnung ebenfalls bei sehr tiefen Temperaturen schon ein Übergang zur Supraleitung einstellt.

10 Zusammenfassung und Ausblick

Mit Hilfe von AC-Suszeptibilitätsmessungen an $Ce_2Pd_3Ge_5$ und $Ce_2Ir_3Ge_5$ bei hydrostatischen Drücken zwischen 0 und 0.6 GPa ist eine Einordnung dieser Materialien in ein gemeinsames Doniach-Diagramm vorgenommen worden.

Unter der Annahme, dass das Kompressionsmodul des Legierungssystems $Ce_2T_3Ge_5$ (M=Pd, Ir, Pt, Ni, Rh) bei etwa 200 GPa liegt, konnten die quantitativen Betrachtungen auf das gesamte System ausgedehnt werden. Dabei wurden viele Parallelen zum verwandten CeM_2Ge_2 -Legierungssystem gefunden, die häufig sogar zu quantitativen Übereinstimmungen führten, wenn als wesentlicher Parameter der über die verschiedenen Gitterplätze gemittelte Abstand zwischen den Cer-Atomen und denen der Übergangsmetalle angenommen wurde. Dieses Ergebnis überrascht, da die Umgebung der Cer-Atome in der Kristallstruktur $U_2Co_3Si_5$ anisotrop ist (im Gegensatz zu den der 122-Verbindungen).

Bei dieser Untersuchung stellte sich auch heraus, dass eine Erweiterung des quantitativen Diagramms auf das entsprechende Silizium-System $Ce_2M_3Si_5$ nicht ohne weiteres möglich ist. Dieses Ergebnis sowie einige quantitative Abweichungen zwischen den beiden Legierungssystemen kann eine Auswirkung der unterschiedlichen Hybridisierung sein.

Zur Verifikation der für diese Einordnung aufgestellten Voraussetzungen müssten die elastischen Konstanten der verschiedenen Materialien bestimmt werden. Diese wurden für die Aufstellung eines gemeinsamen Phasendiagramms für Druck- und Legierungseffekte bei allen Substanzen gleichgesetzt. Außerdem wurde bei $Ce_2Ir_3Ge_5$ eine Strukturumwandlung bei ca. 2.3 GPa angenommen, da sich in diesem Bereich die Änderung der Ordnungstemperatur mit dem Druck deutlich ändert. Weitere experimentelle Bestätigungen für diese Strukturumwandlung fehlen bisher.

Zur Klassifizierung der in $BaNiSi_3$ -Struktur aufgebauten Legierungen des $CeMX_3$ -Systems ($M = \text{Pd, Rh, Ir, Fe, Co}$; $X = \text{Si, Ge}$) wurde ein ähnliches Verfahren angewandt. Dabei zeigte sich, dass sich das Zusammenspiel von Kondo-Effekt und RKKY-Wechselwirkung in diesem Fall -mit Ausnahme der Eisenverbindung- quantitativ mit einer reinen Volumenänderung beschreiben lässt. Es konnten empirische Skalierungsgesetze sowohl für die Abhängigkeit der Ordnungstemperatur als auch für die Kondo-Temperatur aufgestellt werden.

In diesem System lassen sich Germanium- und Silizium-Verbindungen gemeinsam einordnen, wobei die Legierungsreihe $CeCoGe_{3-x}Si_x$ eine besondere Stellung einnimmt, da die zugehörige Silizium-Verbindung die einzige Substanz des vorgestellten 113-Systems ist, die unmagnetisches, zwischenvalentes Verhalten zeigt. Durch Substitution vom größeren Germanium gegen das kleinere Silizium ist es damit möglich, die Materialeigenschaften vom Antiferromagneten über den quantenkritischen Bereich in diesen zwischenvalenten Zustand zu verschieben.

Wegen ihrer Nähe zum quantenkritischen Punkt wurden die Legierungen $CeCoGe_{2.25}Si_{0.75}$ und $CeCoGe_{2.1}Si_{0.9}$ für Druckexperimente ausgewählt. Mit Hilfe von Messungen der Suszeptibilität, der spezifischen Wärme und den parallel von de Medeiros vorgenommenen Widerstandsmessungen konnte so ein Zusammenhang zwischen Druck- und Legierungseinflüssen hergestellt werden. Unter der Annahme, dass die Legierungen ein Kompressionsmodul von 95 GPa haben, wurde ein gemeinsames Phasendiagramm aufgestellt. Aus den Ergebnissen wurde außerdem versucht, den kritischen Exponenten und den kritischen Druck bzw. die kritische Zusammensetzung zu bestimmen.

Dass dies nicht zweifelsfrei gelang, ist auf eine eventuell aus der strukturellen Unordnung herrührenden restlichen magnetischen Ordnung eines Teils der Cer-Atome zurückzuführen. Wie anhand von Messungen im Magnetfeld gezeigt werden konnte, lässt sich diese Ordnung aber unter Feldeinwirkung soweit unterdrücken, dass in der spezifischen Wärme keine Anzeichen mehr zu finden sind. Bei $CoCoGe_{2.1}Si_{0.9}$ stellte sich so unter einem Druck von 0.55 GPa und einer Feldstärke von 1 T reines NFL-Verhalten ein, welches durch eine logarithmische Temperaturabhängigkeit der reduzierten spezifischen Wärme im gesamten Messbereich charakterisiert ist.

A Anhang

A.1 Neues Spulensystem zur Charakterisierung

Das zur einfachen Charakterisierung von Probenmaterialien bei Nulldruck entwickelte Spulensystem soll an dieser Stelle kurz beschrieben werden.

Das astatische Pick-up-Spulenpaar mit je 900 Windungen ist unter der Erregerspule mit 3100 Windungen auf den Teflonkörper aufgebracht. Außerdem ist eine Abgleichspule mit ($n=156$) über den unteren Teil (siehe techn. Zeichnung) des Spulensystems gewickelt. Für alle diese Spulen wurde Kupferdraht mit einem Durchmesser von $100\text{ }\mu\text{m}$ verwendet. Auch der Spulenhalter ist aus Teflon gefertigt.

Für den mittleren Durchmesser der Pick-up-Spule ergibt sich ein Wert von 8.5 mm, die Höhe beträgt 6 mm. Die Erregerspule hat einen mittleren Durchmesser von 10.5 mm und eine Höhe von 20 mm. Daraus berechnet sich der Spulenfaktor zu $F = 20.15\text{ 1/mA}$, sofern die Probe in der oberen Spulenhälfte untergebracht ist, also außerhalb des Einflussbereichs der Abgleichspule.

In die Teflonspule kann eine Probenträger aus Kupfer eingeführt werden (Abbildung A.2). Dieser wird zusammen mit der Spule auf einem speziellen Halter (Kupfer) befestigt, welcher mit einem thermischen Schild (Kupfer) versehen werden kann. Das ganze System wird dann umgedreht am Kryostateneinsatz befestigt.

Damit das Spulensystem auch ohne Austauschgas betrieben werden kann, sind die Kupfer Teile geschlitzt. Dadurch werden die bei der AC-Suszeptibilität unvermeidlichen Induktionsströme so gering wie möglich gehalten. Umgekehrt gewährleistet die massive Anbindung der Teile eine gute thermische Kopplung, so dass die restlichen dissipativen Energieeinträge

schnell abtransportiert werden können.

Als Systemthermometer kommt ein SMD-Widerstand¹ zum Einsatz. Dieser ist auf dem oberen Teller des Probenhalters positioniert². Wird auch das Probenmaterial thermisch gut leitend an der Unterseite dieses Tellers angebracht, sind so Temperaturgradienten zwischen Thermometer und Probe minimiert. Allerdings nimmt man durch diese Konstruktion den supraleitenden Übergang des Lötzinns der Thermometerkontakte als schwaches Signal mit auf, welcher aber im vorliegenden Fall außerhalb des für das Probenmaterial relevanten Temperaturbereichs liegt.

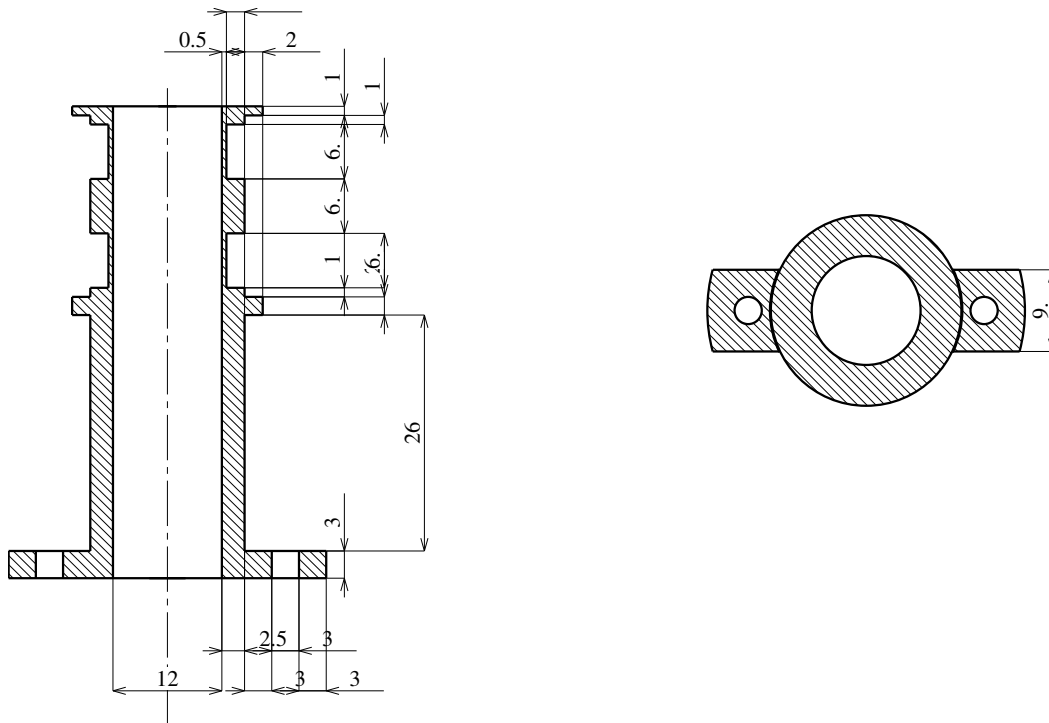


Abbildung A.1: Abmessungen des Spulenhalters (Vorderansicht und Draufsicht)

¹Philips, RC11, 470 Ω

²geklebt mit Delta Bond 152, Wakefield Engineering Inc., Wakefield, USA

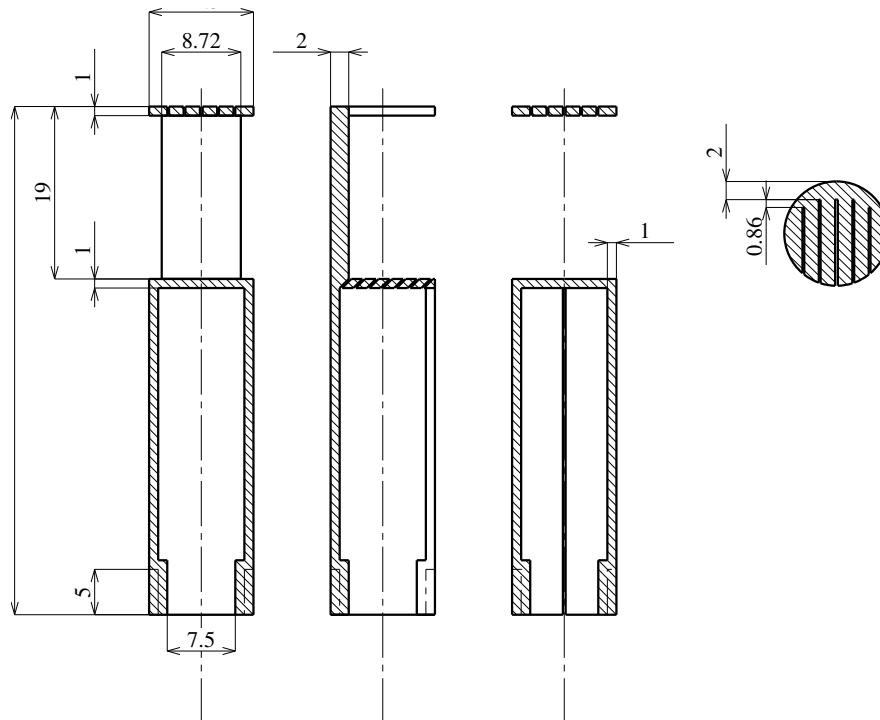


Abbildung A.2: Aufbau des Probenträgers in vier Ansichten

A.2 Extraktion der Fremdphasen

Wie bereits erwähnt, enthalten die von mir untersuchten Proben des Materialsystems $CeCo(GeSi)_3$ offenbar einen Anteil verschiedener Fremdphasen. Dieser ist zwar so klein, dass er weder in den Röntgenuntersuchungen [172], noch in den Widerstandsmessungen eine sichtbare Struktur hinterlassen hat. Auch in der spezifischen Wärme finden sich keine Anzeichen für diese Fremdphasen. Allerdings wurde diese auch an der zweiten Charge gemessen, in der der Anteil der bei 6.1 K ordnenden Phase nur etwa ein Zehntel betrug (Vergleich der Peakhöhen in χ_{AC}). In der AC-Suszeptibilität jedoch sind die Signale dieser Verunreinigungen um einiges größer als die des Bulkmaterials selbst. Da die Messungen am gesamten System in einem Abstand von mehreren Monaten durchgeführt wurden, ohne dass sich Änderungen in den Peakhöhen ergeben haben, sind zeitliche Effekte bei der Entstehung der Fremdphasen ausgeschlossen. Eom et al. haben in ihren Si-reichen Proben eine unbekannte Fremdphase mit einer Ordnungstemperatur von etwa 8 K gefunden, welche durch zusätzliches Tempern bei hohen Temperaturen entfernt werden konnte [107]. Sie vermuten bei dieser Phase eine antiferromagnetische Struktur, haben dies aber nicht weiter untersucht.

Im folgenden soll kurz erläutert werden, wie diese Störsignale aus den Suszeptibilitätsdaten herausgefiltert werden können, und welcher Natur sie sind. Dazu wurde das Material zunächst in einem zusätzlichen äußeren Magnetfeld vermessen:

Bei dem Vergleich der Kurven in Abbildung A.3 hat der Offset keinerlei Bedeutung, da im Spulensystem nur Änderungen der Induktionsspannung detektiert werden können. Die Skalierung der y-Achse ist aber für alle Kurven einheitlich gewählt und entspricht -bis auf den willkürlichen Offset- der tatsächlich gemessenen Spannung. Zur Orientierung ist im Inset außerdem der isolierte supraleitende Sprung und seine Entwicklung unter Feldeinwirkung dargestellt.

Der feldfreie Verlauf zeigt bei 7.8 K einen Knick. Dann folgt der supraleitende Sprung der Manometersubstanz Blei bei 7.2 K und ein großer Peak bei 6.1 K. In der Tieftemperaturflanke dieses Peaks ist der eigentliche Phasenübergang des Bulkmaterials als breiter Buckel bei etwa 4.5 K zu sehen. Die bei 50 mT aufgenommene Kurve weist bei 7.8 K einen kleine-

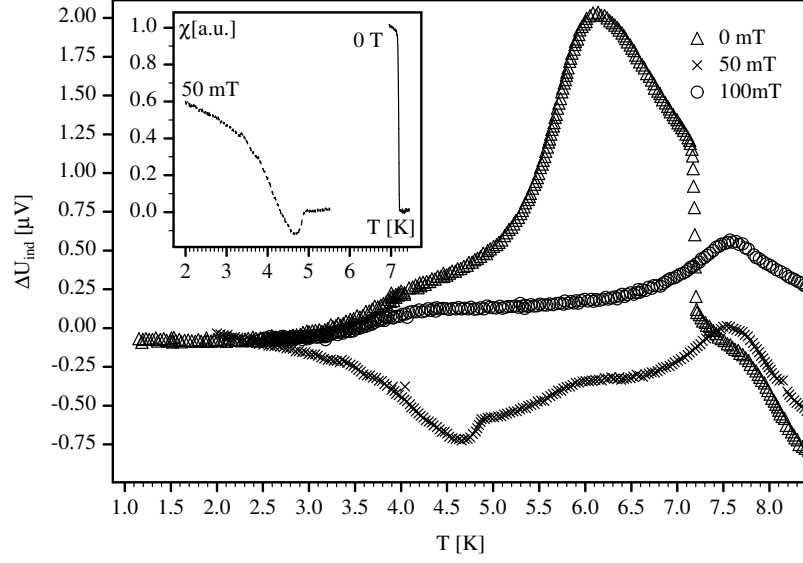


Abbildung A.3: Magnetfeldabhängigkeit der Verunreinigungspeaks

ren Peak auf, der supraleitende Sprung ist zu etwa 5 K verschoben und überlagert damit den Phasenübergang des Bulkmaterials. Der große Peak bei 6.1 K ist nur noch als breiter Buckel auszumachen. Offensichtlich hat er vorher den Peak bei 7.8 K so stark überdeckt, dass dieser zunächst nur als Knick zu sehen war. Bei 100 mT ist nur noch der Peak bei 7.8 K und die Signatur des Bulkmaterials zu sehen. Dieser Umstand kann genutzt werden, um den großen Peak im feldfreien Fall zu isolieren.

Dazu werden die Messwerte, die in einem Feld von 100 mT aufgenommen wurden von denen abgezogen, die ohne Feld erfasst wurden. Zuvor wird bei den Nullfeld-Daten der noch gerade verlaufende supraleitende Sprung durch einfaches Anheben der Daten oberhalb von 7.22 K und Weglassen der Messwerte zwischen 7.14 und 7.22 K ausgeblendet. Nach dieser Prozedur zeigt sich, dass der kleinere Peak bei 7.8 K durch das Magnetfeld bereits leicht unterdrückt wurde, da er noch immer als kleiner Knick in der Differenzkurve zu sehen ist (siehe Abbildung A.5, Symbol (o)).

Die Überlagerung mit dem Phasenübergang des Bulkmaterials sollte im wesentlichen nur noch einen Offset ausmachen, da die Tieftemperaturflanke des kleinen Peaks im Temperaturbereich von unterhalb von 5 K bereits abgeflacht ist und schon der größte Teil des

Peaks korrigiert ist. Dennoch kann man versuchen, auch den durch die restliche Krümmung verursachten Einfluss noch weiter zu verkleinern. Dazu wird die Hochtemperaturflanke der Messkurve bei 100 mT im Maximum des kleinen Peaks bei 7.8 K gespiegelt. Der so erhaltene Peak ähnelt dem tatsächlichen Verlauf sehr (Abbildung A.4) und die Krümmung der Tieftemperaturflanke des kleinen Peaks wird mit dieser Konstruktion nur wenig unterschätzt.

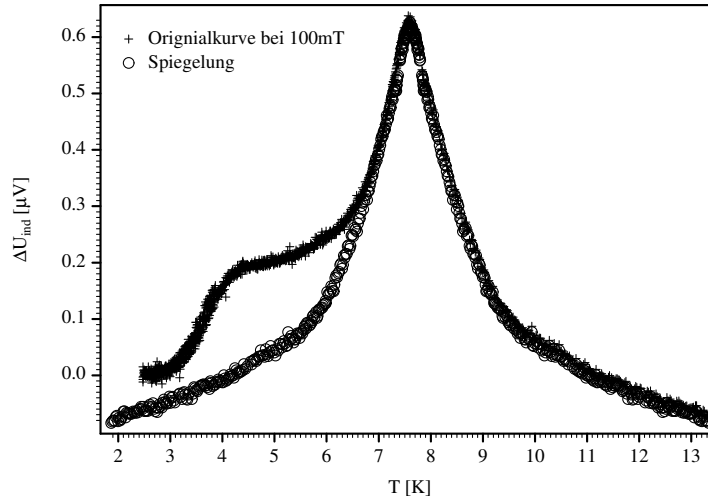


Abbildung A.4: Extraktion des kleineren Peaks

Zieht man nun diesen Peak mit einem Faktor von 0.9 und um 300 mK zu tieferen Temperaturen verschoben von der einfachen Differenzkurve (o) ab, erhält man den großen Fremdphasen-Peak (x), der keine sichtbaren Anteile des kleinen Peaks mehr aufweist (Abbildung A.5). Der durch Konstruktion durch die Spiegelung gemachte Fehler geht also mit weniger als 50% in die Bestimmung des großen Peaks ein. Für die Verschiebung um 300 mK gibt es keine direkte physikalische Erklärung. Sie war aber nötig, um einen glatten Verlauf zu erhalten. Die Ursache könnte darin liegen, dass der kleinere Peak bei 7.8 K zum einen nicht völlig symmetrisch ist und zum anderen durch die Feldeinwirkung leicht zu tieferen Temperaturen verschoben wurde. Um zu verdeutlichen, welchen Anteil der kleinere Peak am Differenzverlauf hat, ist dieser im folgenden Diagramm ebenfalls aufgetragen (Δ).

Mit diesem Verfahren hat man also die prinzipiellen temperaturabhängigen Beiträge der beiden Fremdphasen zum Gesamtsignal bestimmt. Diese können nun unabhängig in Höhe

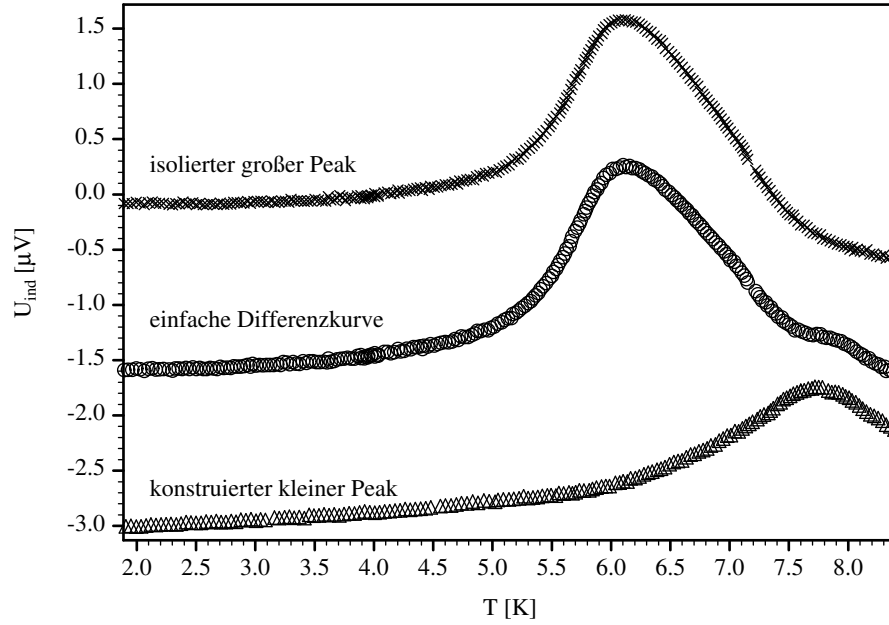


Abbildung A.5: Differenz der Suszeptibilität bei 0 mT und bei 100 mT (o), kleiner Peak (\triangle), großer Peak (x)

und Lage variiert und so ihre Druckabhängigkeit simuliert werden. Als Kriterium gilt dabei, dass die korrigierte Messkurve einen möglichst glatten Verlauf ohne weitere Knicke oder Buckel aufweisen soll. Auf diese Weise sind die korrigierten Suszeptibilitätskurven in Kapitel 9 entstanden.

Solch ein Vorgehen wird natürlich mit zunehmendem Druck immer ungenauer, da sich die tatsächliche Druckabhängigkeit der Peaks z.B. auch in einer Verbreiterung bemerkbar machen könnte. Für eine quantitative Auswertung der Steigungen der korrigierten Kurven ist es sicher ebenfalls zu ungenau (beispielsweise zur Bestimmung von Θ_W), es macht aber den Einfluss der Fremdphasen sehr anschaulich und erlaubt auch eine genauere Bestimmung der Ordnungstemperaturen.

Die vorgenannte Separation ermöglicht es außerdem, der Natur der Phasenübergänge der beiden Fremdphasen auf die Spur zu kommen. Aus den bisherigen Untersuchungen und einigen weiteren Experimenten können die folgenden Aussagen abgeleitet werden.

Für beide Fremdphasen gilt:

1. Der jeweilige Volumenanteil liegt unter 5%, da in den Röntgenuntersuchungen keine Anzeichen für Verunreinigungen gefunden wurden.
2. In der Legierung $CeCoGe_{2.25}Si_{0.75}$ finden sich annähernd die gleichen Fremdphasen. Sowohl der Volumenanteil als auch die Übergangstemperaturen unterscheiden sich nur wenig.
3. In der zweiten Charge von $CeCoGe_{2.1}Si_{0.9}$ finden sich die Fremdphasen auch, jedoch sind die Anteile viel geringer (Signale vom großen und kleinen Peak jeweils ca. 0.5 mal so groß, wie beim Bulkmaterial).
4. Es wurden auch Experimente mit anderen Frequenzen des Erregerfeldes durchgeführt. Im Rahmen der Auflösung (etwa 200 mK) lassen sich bei Frequenzen von 32-2000 Hz keine Verschiebungen der Ordnungstemperaturen o.ä. erkennen, wie es z.B. für Spingläser typisch wäre.
5. Bei den Messungen im Magnetfeld ist auch der Imaginärteil der Suszeptibilität bestimmt worden. Danach weisen beide Fremdphasen deutliche dissipative Anteile auf, welche jedoch schon bei 50 mT nicht mehr nachweisbar sind.
6. Die Momente des Cers im Bulkmaterials sind aufgrund des Kondoeffektes bereits deutlich abgeschirmt, so dass auch das antiferromagnetische Signal gegenüber einem mit freien Cer-Momenten ordnenden Material reduziert ist.
7. Neben Cer enthält die Legierung auch Kobalt. In $LaCoGe_3$ haben Pecharsky et al. eine magnetische Anomalie bei 5 K in der spezifischen Wärme gefunden. Bei einem magnetischen Moment von $\mu_{Co} = 1.6\mu_B$ ergab die Auswertung der Entropie unter dem Peak, dass nur 0.013% der Kobaltatome innerhalb einer Formeleinheit die Ordnung tragen müssten [106]. Ein Ordnungsphänomen in der gleichen Größenordnung aber bei 2.8 K fanden die Autoren auch in $CeCoGe_3$.

Für den kleineren Peak bei 7.8 K gilt:

8. Die Ordnung ist durch ein äußeres Magnetfeld leicht zu beeinflussen. Die Peakhöhe ist bei 100 mT auf 57% abgesunken. Dies leitet sich daraus ab, dass zur Korrektur des kleinen Peaks in der Nullfeld-Messung 1.9 mal der bei 100 mT extrahierte Peak abgezogen werden musste.

Für den großen Peak bei 6.1 K kann festgestellt werden:

9. Die Peakhöhe ist etwa 150 mal so groß, wie die des Bulkmaterials.
10. Wie die Messungen im Magnetfeld belegen, ist die Ordnung sehr schnell in die Sättigung zu treiben, da bei 100 mT keine Signatur dieser Fremdphase mehr auftritt.

In den bisherigen Betrachtungen wurde nur auf die Heizkurven eingegangen. Es wird aber ein Unterschied zwischen Heiz- und Kühlkurve beobachtet, der mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die Verunreinigungen und nicht auf eine Eigenschaft des Bulkmaterials zurückzuführen ist.

In der folgenden Abbildung A.6 sind diese unterschiedlichen Heiz- und Kühlkurven dargestellt. Neben den Originalkurven sind aus jeder dieser Kurven nach dem vorgestellten Verfahren ein großer Peak extrahiert worden. Zusätzlich sind die Originalkurven nach Subtraktion des großen Peaks und dem supraleitenden Sprung aufgetragen. Dabei ist zu bedenken, dass jede Kurve für sich mit einem Offset versehen werden könnte.

Man erkennt, dass im Maximum des kleinen Peaks bei 7.8 K eine thermische Hysterese beginnt, d.h. die Tieftemperaturflanke der Heiz- und der Kühlkurve unterscheiden sich deutlich, sind aber reproduzierbar. Der Bereich zwischen den Kurven lässt sich erreichen, wenn der Temperaturbereich nicht ganz ausgefahren sondern vorher die Richtung gewechselt wird. Insbesondere verschwindet der gesamte Effekt schon bei 50 mT vollständig. Da der Offset der Kurven willkürlich durch den Abgleich festgelegt wurde, kann es auch sein, dass diese Hysterese zur Hochtemperaturflanke des großen Peaks gehört.

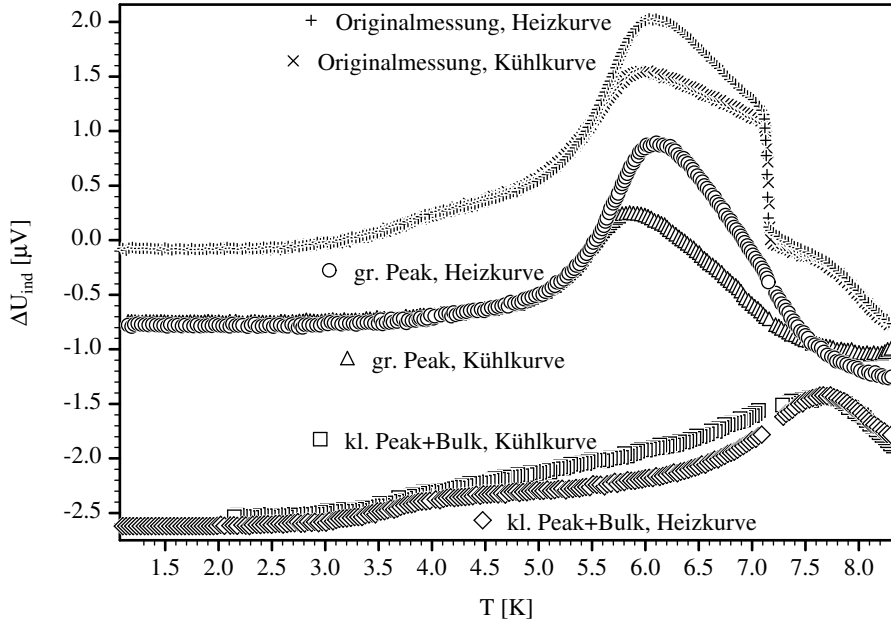


Abbildung A.6: Heiz- und Kühlkurven der gesamten Präparation sowie der einzelnen Verunreinigungen

Versucht man nämlich den kleineren Peak mit dem vorgestellten Verfahren aus der Kühlkurve zu isolieren, muss auch der große Peak auf 60% seiner Höhe reduziert werden.

Als weiterer Vergleich dient die Auftragung des Signals der zweiten Charge (siehe Abbildung A.7). Da diese in der Nulldruck-Spule vermessen wurde, ist die Induktionsspannung etwa 300 mal größer als bei den Messungen in der Druckzelle. Der trotzdem vorhandene supraleitende Sprung stammt von Lötzinn zum Kontaktieren des Thermometers, daher ist in das Diagramm eine zweite Kurve mit aufgenommen, die das Ausblenden dieses Sprunges andeutet.

Bei diesem Probenmaterial sind die Signalhöhen der Fremdphasen (mit einem Pfeil markiert) im Vergleich zum Bulkmaterial sehr viel kleiner. Auch der Effekt der Hysterese ist stark gemindert und nur noch im Bereich um 6.1 K ausgeprägt.

Aus diesen Vorüberlegungen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

Der Vergleich der alten und der neuen Charge belegt eindeutig, dass die beiden Peaks keine intrinsische Eigenschaft des Probenmaterials sind, da sonst die Höhenverhältnisse

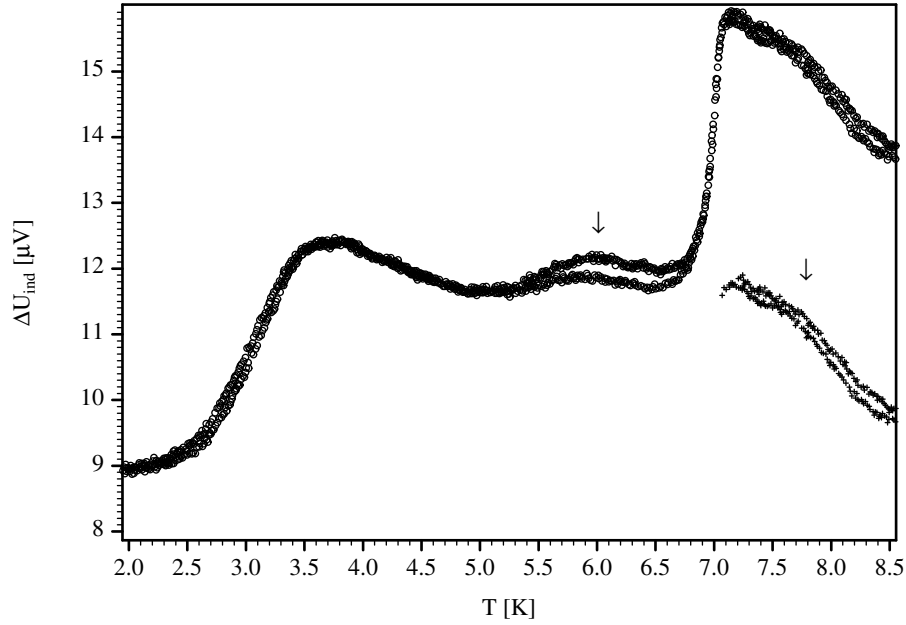


Abbildung A.7: Heiz- und Kühlkurve der zweiten Charge

ähnlicher sein müssten.

Dabei ist eine einfache Ordnung von Kobaltatomen (7.) unwahrscheinlich, da Pecharsky et al. sehr unterschiedliche Ordnungstemperaturen gefunden hatten [106]. Allerdings hat sich auch die Zusammensetzung ihrer Legierungen stärker unterschieden. Die Tatsache, dass die Ordnungstemperaturen bei allen drei Legierungen annähernd gleich sind, lässt eher das Vorliegen von intermetallischen Verbindungen erwarten.

Aufgrund der Peakhöhen und den dissipativen Anteilen liegt vermutlich eine ferromagnetische Ordnung vor. Die Gleichrichtung der Momente verursacht gewöhnlich eine stärkere Änderung der Magnetisierung als bei einer antiferromagnetischen Ordnung und führt so zu höheren Signalen in der AC-Messung, und Verschiebungen der Domänenwände erklären die Reibungsverluste.

Setzt man einen Volumenanteil der Fremdphasen von je 5% voraus, erhält man rechnerisch für den kleinen Peak eine minimale Sprunghöhe (zwischen 2 K und Maximum) von $\chi_{AC} > 3.7 \cdot 10^{-2}$ und dem kleinen Peak von $\chi_{AC} > 2.5 \cdot 10^{-2}$. (Aus der Induktionsspannung und den Spulenparametern lässt sich rechnerisch die Änderung der Suszeptibilität bestimmen.

Da der Offset aber willkürlich festgesetzt ist und im allgemeinen die Tieftemperaturflanke nicht bei Null endet, werden die Absolutwerte größer sein.) Diese Werte lägen durchaus in einer für Ferromagneten normalen Größenordnung, auch wenn das Molvolumen der Fremdphasen natürlich nicht bekannt ist [173]. Wie die Messungen im Magnetfeld zeigen, wären dann beide Phasen sehr weichmagnetisch.

Die thermische Hysterese könnte dann ihre Ursache darin haben, dass der große Peak unter dem Einfluss des inneren Feldes des kleinen Peaks -welches sich bei Temperaturänderungen ebenfalls verändert- steht. Dies würde erklären, warum die Hysterese beim kleinen Peak beginnt und bei der Phasenumwandlung des Bulkmaterials verschwindet. Die Messung im Magnetfeld belegt ebenfalls, dass diese Hysterese sehr empfindlich auf Felder reagiert. Die in Abbildung A.6 dem kleinen Peak zugeschlagenen Formänderung könnte in diesem Fall zum großen Peak gehören, d.h. eine Hysterese träte nur in dieser Fremdphase auf.

A.3 Supraleitender Übergang in der AC-Suszeptibilität

Zur Klärung der Frage in wie weit das zeitlich modulierte Magnetfeld des Erregerfeldes Einfluss auf die Messung der Sprungtemperatur eines supraleitenden Übergangs hat, ist folgendes Modell angenommen worden:

Es wird die Suszeptibilität eines idealen Supraleiters zu Grunde gelegt, d.h. genau bei T_C springt die Suszeptibilität von null auf -1. Da T_C aber vom momentanen Magnetfeld abhängt, kann die Suszeptibilität mit Hilfe der Θ -Funktion wie folgt ausgedrückt werden (hierbei ist H_C das momentane kritische Feld):

$$\chi = \Theta(|H(t)| - H_C) - 1 \quad (\text{A.1})$$

Bei der AC-Suszeptibilität wird die von der zeitlichen Änderung des Magnetfeldes induzierte Spannung in einem astatisch gewickelten Spulenpaar gemessen. Dieses Differenzsignal ist (idealerweise) nur noch von der Änderung der Magnetisierung des Probenmaterials abhängig, also:

$$U_{ind} \propto \dot{M} = \frac{\partial}{\partial t} (\chi(H)H) = \chi \dot{H} + \dot{\chi} H \quad (\text{A.2})$$

Hierbei muss also die Magnetfeldabhängigkeit der Suszeptibilität mit betrachtet werden.

Zur Berechnung des im Lock-In-Verstärker gemessenen induktiven Signals wird die induzierte Spannung mit $\cos(\omega t)$ multipliziert und über eine Periodendauer integriert, wobei ω die Kreisfrequenz des Lock-In-Verstärkers ist. Bei der Messung der nullten Harmonischen entspricht diese Frequenz gerade der Modulationsfrequenz des AC-Feldes.

Um die gemessenen Werte in Real- und Imaginärteil der Suszeptibilität zu unterteilen, sei angenommen, dass das AC-Feld genau mit dem Sinus in Phase liegt. Das rein induktive Signal ist ja um 90° gegen das Erregerfeld phasenverschoben. Ein eventueller realer Anteil wird mit der gleichen Prozedur -diesmal aber mit $\sin(\omega t)$ als Multiplikator- ermittelt.

Alternativ könnte die Berechnung natürlich auch nur einmal, dann aber mit dem Faktor $\exp(i\omega t)$ vorgenommen werden, wenn anschließend eine entsprechende Trennung von Real- und Imaginärteil erfolgt. Unglücklicherweise ergibt das Integral aber einen unbestimmten Ausdruck, weshalb die Trennung vor der Integration ausgeführt wird.

Mit $\alpha_1 = \arcsin\left(\frac{H_C}{H_{AC}}\right)$, wobei H_{AC} die Amplitude des AC-Feldes beschreibt, ergeben sich für die Rechnungen folgende Ergebnisse:

$$\begin{aligned}
 \chi_{Mess} &= \frac{1}{\pi H_{AC}} \int_0^{2\pi} \frac{\partial}{\partial \alpha} M(\alpha) e^{i\alpha} d\alpha \\
 &= \frac{1}{\pi H_{AC}} \underbrace{\int_0^{2\pi} \chi(\alpha) \frac{\partial}{\partial \alpha} H(\alpha) e^{i\alpha} d\alpha}_{-2(\sin \alpha_1 \cos \alpha_1 + \alpha_1)} + \frac{1}{\pi H_{AC}} \underbrace{\int_0^{2\pi} H(\alpha) \frac{\partial}{\partial \alpha} \chi(\alpha) e^{i\alpha} d\alpha}_{-4 \sin \alpha_1 \cos \alpha_1} \\
 &= -\frac{2}{\pi} \left(\frac{H_C}{H_{AC}} \sqrt{1 - \left(\frac{H_C}{H_{AC}}\right)^2} + \arcsin\left(\frac{H_C}{H_{AC}}\right) \right) \tag{A.3}
 \end{aligned}$$

Das Messsignal hat also nur einen induktiven Anteil, da ja in der mathematischen Beschreibung der Suszeptibilität (A.1) auch keine dissipativen Verluste enthalten waren.

Um auch die Temperaturabhängigkeit des Signals zu beschreiben, kann für das kritische Feld von klassischen Supraleitern die folgende bekannte Näherung eingesetzt werden:

$$H_C = H_{C0} \left(1 - \left(\frac{T}{T_{C0}}\right)\right)^2 \tag{A.4}$$

Solange die Amplitude des AC-Feldes noch die kritische Feldstärke des Supraleiters erreichen kann, erhält man für das Messsignal letztlich folgenden temperaturabhängigen Zusammenhang:

$$\begin{aligned}
 \chi_{Mess}(T) &= -\frac{2}{\pi} \left[\frac{H_{C0}}{H_{AC}} \left(1 - \left(\frac{T}{T_{C0}}\right)^2\right) \sqrt{1 - \left(\frac{H_{C0}}{H_{AC}}\right)^2 \left(1 - \left(\frac{T}{T_{C0}}\right)^2\right)^2} \right. \\
 &\quad \left. + \arcsin\left(\frac{H_{C0}}{H_{AC}} \left(1 - \left(\frac{T}{T_{C0}}\right)^2\right)\right) \right] \tag{A.5}
 \end{aligned}$$

Graphisch sieht das Ergebnis für verschiedene Erregerfeldstärken dann so aus: Offenbar bleibt der Anfang des Sprunges bei T_{C0} stehen, während die abfallende Flanke mit zunehmender Feldstärke immer stärker verschmiert. Dieses Verhalten kann mit einer Messung an Indium bestätigt werden: Da die verwendete Spule (siehe Anhang 1) nicht für hoch präzise Messungen konstruiert wurde, ist ihr Feldfaktor nur rechnerisch -also aus den Spulenparametern- gemäß $B = \mu_0 \frac{N}{\sqrt{r^2 + l^2}} I$ bestimmt worden.

Dies kann die Abweichungen von etwa 15 % in der Erregerfeldstärke erklären. Dies gilt insbesondere, weil die Probe im oberen Drittel der Erregerpule platziert ist, so dass hier das Feld aufgrund der Streuung in den Außenraum schon etwas geschwächt ist.

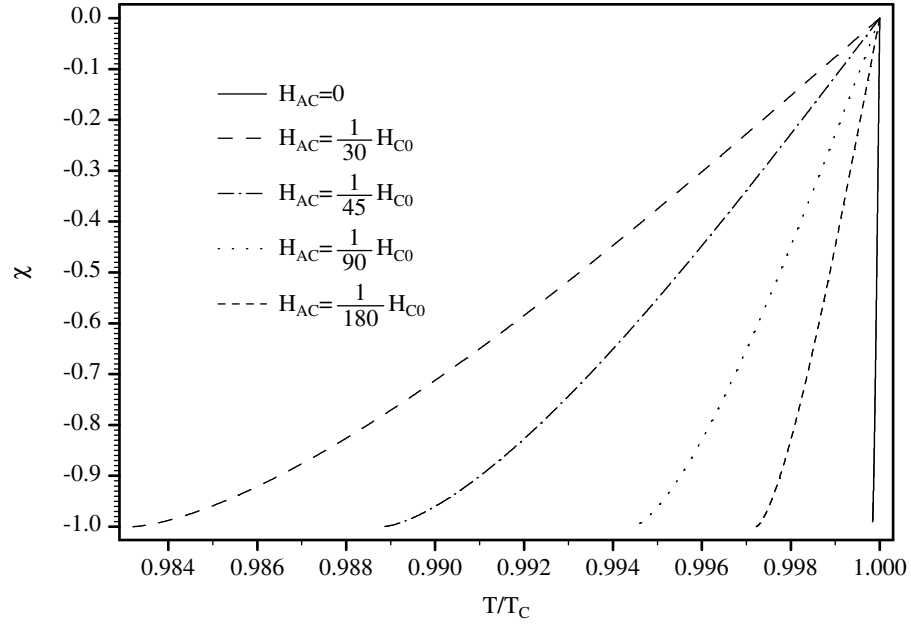


Abbildung A.8: Veränderung des supraleitenden Sprunges durch die AC-Feldamplitude (ausgehend von der idealen Sprungfunktion)

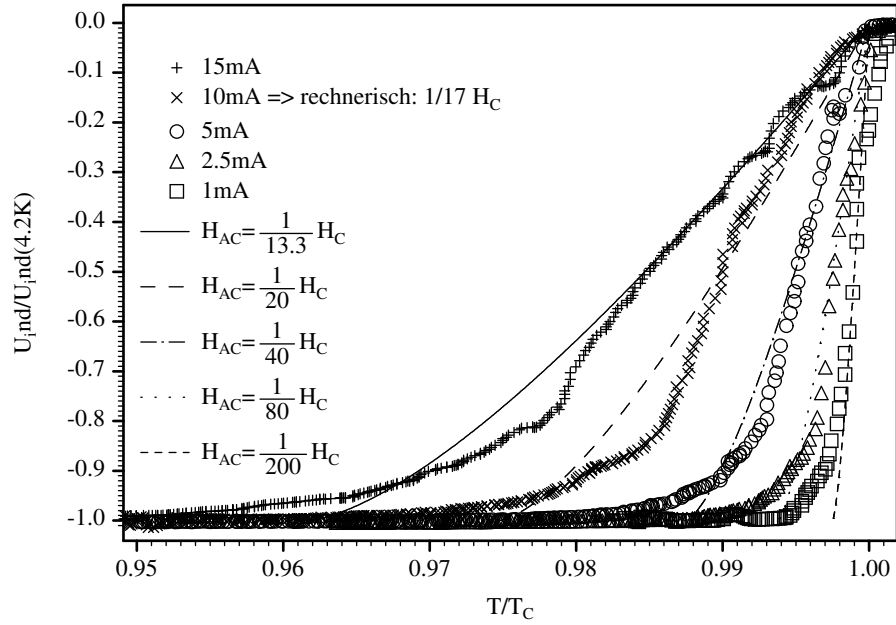


Abbildung A.9: Indium ($T_C = 3.41$ K) bei verschiedenen Erregerfeldern

Trotz der unsicheren thermischen Verhältnisse aufgrund von im Probenträger und der Probe selbst induzierten Strömen, die ja mit zunehmenden Feld entsprechend ansteigen, ist die Übereinstimmung mit den theoretischen Ergebnissen doch sehr deutlich. Auffällig ist aber die offenbar systematische Abweichung im auslaufenden Teil der Kurven. Vermutlich kommen hier die von Eschner beschriebenen Effekte bei Supraleitern im magnetischen Wechselfeld zum Tragen [78].

Das Ergebnis dieser Untersuchungen macht deutlich, dass bei Messungen der AC-Suszeptibilität immer die Gefahr besteht, die Phasenübergänge -eben weil sie sensitiv auf ein Magnetfeld reagieren- durch ein zu hohes Erregerfeld verzerrt zu detektieren.

Literaturverzeichnis

- [1] J.M. Lawrence, P.S. Riseborough, R.D. Parks; Valence Fluctuation Phenomena, Reports on Progress in Physics, vol. 1981, The Institut of Physics, Bristol
- [2] E. Bauer; Advances in Physics 40 (1991), 417-534
- [3] P.W. Anderson; Phys. Rev. 124 (1961), 41-53
- [4] J. Kondo; Progress of Theoretical Physics 32 (1964), 37-49
- [5] N.B. Brandt und V.V. Moshchalkov; Advances in Physics 33 (1984); 373-468
- [6] G.N. Nieuwenhuys; Heavy Fermions and Related Compounds, Handbook of Magnetic Materials Vol. 9, Elsevier Science B.V., 1995
- [7] V.V. Moshchalkov und N.B. Brandt; Sov. Phys. Usp. 29 (1986), 725-754
- [8] P. Nozières; J. Low Temp. Phys. 17 (1974), 31-42
- [9] G. Baym, C. Pethick; Landau Fermi Liquid Theory, John Willey & Sons Inc., New York 1991
- [10] B. Barbara, D. Gignoux, C. Vettier; Lectures on Modern Magnetism, Science Press, Peking 1988
- [11] S. Doniach; Physica 91B (1977), 231-234
- [12] J.R. Iglesias C. Lacroix et al.; Phys. Rev. B 56 (1997), 11821-11826

- [13] J.S. Schilling, *Advances in Physics* 28 (1979), 657-715
- [14] F.M. Grosche, P. Argawal et al.; *J. Phys.:Con. Mat.* 12 (2000), L533-L540
- [15] I. Sheikin, D. Graithwaite et al.; *Physica B* 259-261 (1999), 683-685
- [16] P. Gegenwart, C. Langhammer et al.; *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998), 1501-1504
- [17] A. Link, F. Laube et al.; *J. Magn. Magn. Mat.* 177-181 (1998), 401-402
- [18] F.M. Grosche, I.R. Walker et al.; *J. Phys.: Cond. Mat* 13 (2001), 2845-2860
- [19] R. Movshovich et al.; *Phys. Rev. B* 53 (1996), 8241-8244
- [20] U. Rauchschwalbe; *Physica* 147B (1987), 1-80
- [21] R. Hauser et al.; *J. Magn. Magn. Mat.* 177-181 (1998), 292
- [22] S. Süllo, M.C. Aronson et al.; *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999), 2963-2966
- [23] P. Coleman, C. Pépin et al.; *J. Phys.: Cond. Mat.* 13 (2001), R723-R738
- [24] N.D. Mathur et al.; *Nature* 394 (1998), 39-43
- [25] K. Miyake, O. Narikiyo et al.; *Physica B* 259-261 (1999), 676-677
- [26] H. von Löhneysen; *J. Phys.: Cond. Mat.* 8 (1996), 9689-9706
- [27] N. Andrei; *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980), 379-382
A.M. Tsvelik, P.B. Wiegmann; *J. Phys. C* 15 (1982), 1707 A.M. Tsvelik, P.B. Wiegmann; *Adv. Phys.* 32 (1983), 453
- [28] C. Lacroix; *J. appl. Phys.* 53 (1982), 2131-2133
- [29] B. B. Triplett, N.E. Phillips; *Phys. Rev. Lett.* 27 (1971), 1001-1004
- [30] A.V. Gol'tsev, V.V. Krasil'nikov; *JETP Lett.* 61 (1995), 287-291
- [31] O. Gunnarson, K. Schönhammer; *Phys. Rev. B* 28 (1983), 4315-4341
- [32] S.P. Strong, A.J. Millis; *Phys. Rev. B* 50 (1994), 12611-12624

- [33] Hiromi Otsuka, Tomotoshi Nishino; Phys. Rev. B 52 (1995), 15066-15069
- [34] M. A. Ruderman, C. Kittel; Phys. Rev. 96 (1954), 99-102
- [35] T. Kasuya; Progr. Theoret. Phys. 16 (1956), 45
- [36] K. Yosida; Phys. Rev. 106 (1957), 893-898
- [37] P. Fulde, G. Zwicknagl, Physica B 206&207 (1995), 125-128
- [38] G. Zwicknagl, Phys. Bl. 49 (1993), 657-661
- [39] B Coqblin et al.; J. Phys. Soc. Japan 65 (1996), Suppl. B, 64-77
- [40] J.G. Sereni, J.P. Kappler; J. Phys.: Con. Mat. 6 (1994), 4771-4777
- [41] T. Endstra et al.; Phys. Rev. B (1993), 9595-9605
- [42] S.A.M. Mentink, G.J. Nieuwenhuys et al.; Phys. Rev. B 49 (1994), 612-
- [43] B. Coqblin, J.R. Iglesias et al.; J. Magn. Magn. Mat. 177-181 (1998), 433-434
- [44] A.V. Goltsev; Physica B 192 (1993), 403-418
- [45] B.H. Grier et al.; Phys. Rev. B, 29 (1984), 2664-2672
- [46] Bernd Becker; Dissertation, Universität Leiden, 1998
- [47] C. Godart et al.; Sol. State Com. 67 (1988), 677-680
- [48] R. Feyerherm et al., Physika B 241-243 (1997), 643-645
- [49] K. Umeo, T. Takabatake, T. Suzuki; Phys. Rev. B, 64 (2001), 144 412
- [50] K. Umeo et al.; Physica B 312-313 (2002), 403-504
- [51] C. Mazumdar, R. Nagarajan et al.; Phys. Rev. B 46 (1992), 9009-9012
- [52] C. Mazumdar et al.; J. Appl. Phys. 79 (1996), 6347-6348
- [53] C. Mazumdar, Z. Hu, G. Kaindl; Physika B 259-261 (1999), 89-91

- [54] Z. Hossain, H. Ohmoto et al.; Phys. Rev. B 60 (1999), 10383-10287
- [55] Z. Hossain, S. Hamashima et al.; Phys. Rev. B 62 (2000), 8950-8953
- [56] B. Chevalier, J. Etourneau; J. Magn. Magn. Mat. 196-197 (1999), 880-828
- [57] A.P. Pikul et al.; Physica B 312-313 (2002), 422-424
- [58] L. Durivault et al.; J. Magn. Magn. Mat. 246 (2002), 366-374
- [59] K.J. Proctor, K.A. Regan et al.; J. All. Comp. 292 (1999), 124-128
- [60] D. Huo, J. Sakurai et al.; Phys. Rev. B 65 (2002), 144450-1 -5
- [61] Christoph Sutter, Dissertation, TU-Braunschweig, Inst. f. Techn. Physik, Braunschweig 1994
- [62] A. Eiling, J. Schilling; J. Phys. F 11 (1981), 623
- [63] Andreas Drechsler, Diplomarbeit, TU-Braunschweig, Inst. f. Technische Physik (1994)
- [64] Torsten Burghardt, Diplomarbeit, TU-Braunschweig, Inst. f. Technische Physik (1997)
- [65] Helmut Neemann, private Mitteilung
- [66] K.H. Hellwege, Einführung in die Festkörperphysik, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 1988
- [67] H. Ibach, H. Lüth, Festkörperphysik, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 1999
- [68] K. Kopitzki, Einführung in die Festkörperphysik, Teubner, Stuttgart 1989
- [69] Grimsehl, Lehrbuch der Physik Bd. 4, Struktur der Materie, Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig 1990
- [70] J. Crangle; The Structure and Properties of Solids 6: The Magnetic Properties of Solids; General Editor: B.R. Coles; Edward Arnold, London 1977
- [71] J. R. L. de Almeida; J. Phys. A 11 (1978), 983-990
- [72] S.K. Malik, D.T. Adroja; Phys. Rev. B 43 (1991); 6295-6298

- [73] L. Menon et al., Phys. Rev. B 52 (1995); 35-38
- [74] Jan Jäger, Diplomarbeit, TU-Braunschweig, Inst. f. Metallphysik und Nukleare Festkörperphysik (1992)
- [75] D.A. Read, G.C. Hallam et al.; J. Magn. Magn. Mat. 82 (1989), 83-86
- [76] Ashcroft / Mermin, Solid State Physics, Harcourt Brace College Publishers, USA 1976
- [77] C.Y. Huang; J. Magn. Magn. Mat. 51 (1985), 1-74
- [78] Wolfgang Eschner, Dissertation, TU-Braunschweig, Inst. f. Techn. Physik, Braunschweig 1985
- [79] M.E. Fisher; Phil. Mag. 7 (1962) 1731
- [80] B. Becker et al.; Physica B 230-232 (1997), 253-255
- [81] C. Gerthsen, H.O. Kneser, H. Vogel; „Physik“, Springer-Verlag, Berlin, 1989
- [82] H.Q. Yuan et al., Physica B 312-313 (2002), 187-8
- [83] G. Oomi et al.; Physica B 223-224 (1996), 307-309
- [84] R. Mallik, E.V. Sampathkumaran et al.; Phys. Rev. B 55 (1997), 3627-3630
- [85] H. von Löhneysen; Phys. Blätter 51 (1995), 941-946
- [86] Y. Ōnuki; Physica B 206-207 (1995), 862-871
- [87] M. Vojta; Physik Journal 1 (2002), 55-60
- [88] T. Fließbach, Lehrbuch zur theoretischen Physik: 4.Statistische Physik, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg; Berlin; Oxford, 1995
- [89] J.A. Hertz; Phys. Rev. B 14 (1976), 1165-1184
- [90] K.G. Wilson; Rev. Mod. Phys. 47 (1975), 773-840
- [91] A.J. Millis; Phys. Rev. B 48 (1993), 7183-7196

- [92] G.R. Stewart; Reviews of modern Physics 73 (2001), 797-855
- [93] T. Moriya, T. Takimoto; J. Phys. Soc. Japan 64 (1995), 960-969
- [94] A.J. Millis; Physica B 259-261 (1999), 1169-1172
- [95] A.J. Millis; Physica B 312-213 (2002), 1-6
- [96] E. Miranda; J. Phys.: Cond. Mat. 8 (1996), 9871-9900
- [97] J.A. Mydosh; Physica B 259-261 (1999), 882-886
- [98] V. Dobrosavljevic et al.; Phys. Rev. Lett. 69 (1992), 1113-1116
- [99] O.O. Bernal, D.E. MacLaughlin et al.; Phys.Rev.Let. 75 (1995); 2023-2026
- [100] F. Chen, N, Kioussis; Physica B 259-261 (1999), 364-365
- [101] A.H. Castro Neto, G. Castilla, B.A. Jones; Phys. Rev. Lett. 81 (1998), 3531-3534
- [102] D. E. MacLaughlin et al; Phys. Rev. B 65 (2002), 184401-1 - 184401-6
- [103] J.G. Sereni; J. Phys. Soc. Japan 67 (1997), 1767-1775
- [104] J.G. Sereni; Physica B 281 & 282 (2000), 337-339
- [105] J.G. Sereni; J. Phys. Soc. Japan 70 (2001), 2139-2150
- [106] V.K. Pecharsky, O.-B. Hyun et al.; Phys. Rev. B 47 (1993), 11839-11847
- [107] Duhwa Eom, M. Ishikawa et al.; J. Phys. Soc. Japan 67 (1998), 2495-2500
- [108] Y. Muro, D. Eom et al.; J. Phys. Soc. Japan 67 (1998), 3601-3604
- [109] V.V. Nemoshkalenko et al.; Phys. Stat. Sol. b 152 (1989), K55-K60
- [110] S.L. Bud'ko, M.B. Fontes et al.; Physica B 259-261 (1999), 118-120
- [111] B.Rupp, P.Rogl; J. Less-Comm. Met. 135 (1987), 113
- [112] Y.Iwamoto, K. Ueda et al.; Physica B 206-207 (1995), 276-278

- [113] Y.Muro, D.H. Eom et al.; Physica B 259-261 (1999), 1114-1115
- [114] M.B. Tchoula Tchokonté, P. de V. du Plessis, A.M. Strydom; Sol. St. Com. 117 (2001), 321-325
- [115] N. Kimura, Y. Umeda et al., Physica B 294-295 (2001), 280-283
- [116] Hiroshi Yamamoto, Hiroshi Sawa, Masayasu Ishikawa; Phys. Lett. A 196 (1994), 83-86
- [117] H. Yamamoto, M. Ishikawa et al.; Phys. Rev. B 52 (1995), 10136-10141
- [118] A.A. Tulapurkar, S.N. Mishra, E.V. Sampathkumaran; Hyperfine Interact. 120-121 (1999), 199-202
- [119] E.V.Sampathkumaran, I.Das; Physica B 234&224 (1996); 310-312
- [120] S. Budko, M.B. Fontes, E.M. Baggio-Saitovitch; J. Phys.: Cond. Mat. 10 (1998), 8815-8828
- [121] S.N. de Medeiros, S.L. Bud'ko et al.; J. Magn. Magn. Mat. 226-230 (2001), 152-154
sowie
S.N. de Medeiros, Dissertation: Propriedades magnéticas e de transporte em Sistemas intermetálicos de $CeTX_3$ ($T = Fe, Co$; $X = Si, Ge$) na vizinhança de um Ponto crítico quântico; Universidade Federal Fluminense, Oktober 2000
- [122] Jiro Kitagawa, Y. Muro et al.; J. Phys. Soc. Japan 66 (1997), 2163-2174
- [123] C. Geibel et al., J. Magn. Magn. Mat. 90-91 (1990), 435
- [124] M.Lavagna et al., J. Phys. F 13 (1983), 1007-1015
- [125] H.R. Krishnamurthy, K.G. Wilson et al., Phys. Rev. Lett. 35 (1975), 1101-1104
- [126] V.T. Rajan, Phys. Rev. Lett. 51 (1983), 308
- [127] G.Grüner, A.Zawadowski in Progress in Low Temperature Physics, Editor D.R.Brewer, (Amsterdam 1978), Kap. VIII B, 592

- [128] M.J. Besnus, J. Magn. Magn. Mat. 104-107 (1992), 1385-1386
- [129] C.D. Bredl, F. Steglich et al.; Z. Phys. B 29 (1978), 327
- [130] Erhard Hanke, Dissertation, Inst. f. Techn. Physik, TU-Braunschweig, 1994
- [131] Helmut Neemann, Diplomarbeit, Inst. f. Techn. Physik, TU-Braunschweig, 1996
- [132] Bei der Präparation wurde auf die Erfahrungen von H. Neemann zurückgegriffen.
- [133] H. Neemann, Dissertation, Inst. f. Techn. Physik, TU-Braunschweig, 2003
- [134] Stephen Illenseer, Diplomarbeit, Inst. f. Techn. Physik, TU-Braunschweig, 1997
- [135] G.R.Stewart, Rev.Sci.Instrum. 54 (1983), 1-11
- [136] Malte Schwerin, Diplomarbeit, Inst. f. Techn. Physik, TU-Braunschweig, 1995
- [137] B. Willing, Diplomarbeit, Inst. f. Techn. Physik, TU-Braunschweig, 1989
- [138] P.F.Sullivan, G.Seidel; Phys. Rev. 173 (1968), 679
- [139] I.V. Velichkov; Cryogenics 32 (1992), 285
- [140] R. J. Schutz, Rev. Sci. Instr. 45 (1974), 548-551
- [141] J. P. Shepherd, Rev. Sci. Instr. 56 (1985), 273-277
- [142] H.Neemann, private Mitteilung
- [143] H.S. Carslaw, J.C. Jaeger, Conduction of Heat in Solids, Oxford University Press, Oxford 1980
- [144] Stefan Schubert, Diplomarbeit, Inst. f. Techn. Physik, TU-Braunschweig, 1997
- [145] J.R. Clement, E.H. Quinnell; Phys. Rev. 92 (1953), 258 und
H.R. O'Neal, N.E. Phillips; Phys. Rev. 137 (1965), A748
- [146] Osborne, Flotow, Schreiner; Rev. Sci. Instrum. 38 (1967), 159
- [147] Werner Buckel, Supraleitung, Physik-Verlag, Weinheim, 1972

- [148] S.Alterovitz, G. Deutscher, M. Gershenson; J. App. Phys. 46 (1975), 3637-3643
- [149] W.A.Bosch, F. Matha et al.; Cryogenics 26 (1986), 3-8
- [150] S.N. de Medeiros et al. Physica B 281-282 (2000), 340-342
- [151] Torsten Burghardt, private Mitteilung: Vergleich der bei de Medeiros et al. eingesetzten Methode zur Druckbestimmung (Widerstandmessungen an Manganin bei Zimmertemperatur mit rechnerischer Korrektur des Druckverlustes beim Abkühlen der Zelle, [121]) mit der in dieser Arbeit verwendeten.
- [152] M.A. Continentino et al.; Phys. Rev. B 64 (2001), 012404
- [153] D.H. Eom, M. Ishikawa et al., Physica B 281-282 (2000), 369-371
- [154] A. Rosch, A. Schröder et al.; Phys. Rev. Lett. 79 (1997), 159-162
- [155] K. Umeo et al.; J. Phys.: Cond. Mat. 8 (1996), 9743-9757
- [156] H. v. Löheysen; J. Phys.: Cond. Mat. 8 (1996), 9689-9706
- [157] H. Neemann, private Mitteilung
- [158] O. Trovarelli, C.Geibel et al.; Phys. Rev. Lett. 85 (2000), 626
- [159] C.L. Seaman, M.B. Mable et al.; Phys. Rev. Lett. 67 (1991), 2882
- [160] V.V. Krishnamurthy, I. Watanabe et al.; Physica B 259-261 (1999), 374-375
- [161] V.V. Krishnamurthy, K. Nagamine et al.; Physica B 289-290 (2000), 47-51
- [162] V.V. Krishnamurthy, K. Nagamine et al.; Phys. Rev. Lett. 88 (2002), 046402
- [163] H. Tsujii, E. Tanaka et al.; Phys. Rev. Lett. 84 (2000), 5407-5410
- [164] K. Heuser, E.-W. Scheidt et al.; Phys. Rev. B 57 (1998), 4198
- [165] M. Glassner; Phys. Rev. 174 (1968), 424-427
- [166] E.W. Fenton; Phys. Rev. B 5 (1972), 3788-3790

- [167] G. Zwicknagl, private Mitteilung
- [168] K. Umeo, H. Kadomatsu et al.; J. Phys.: Cond. Mat. 8 (1996) 9743-9757
- [169] J.S. Kim, K. Heuser et al.; Solid State Comm. 108 (1998), 261-263
- [170] F. Steglich et al.; J. Low Temp. Phys. 95 (1994), 3
- [171] K. Heuser, J.S. Kim et al.; Physica B 259-261 (1999), 392-394
- [172] Persönliche Mitteilung von Magda Fontes, welche die Materialien auch hergestellt hat.
- [173] J. Androulakis; Phys. Rev. B 64 (2001); 174401-1 174401-7

Lebenslauf

Name: Anja Tatjana Brigitta Rosch

Anschrift: Lerchenfeld 4
38162 Cremlingen

Geburtsort: Stadthagen

Geburtsdatum: 13.02.1968

Familienstand: verheiratet, 2 Kinder (*1997, *2001)

Schulbildung: 1974-1978 Grundschule Mörse (Wolfsburg)
1978-1987 Heinrich Nordhoff Gesamtschule (Wolfsburg)

Abschluss: Abitur

Werdegang:

09.1987-07.1989 Ausbildung zur Fotografin (Volkswagen AG, Wolfsburg)

Abschluss: Geselle

07.1989-10.1989 Montagearbeiterin (Volkswagen AG, Wolfsburg)

10.1989-10.1995 Studium der Physik an der TU-Braunschweig

Diplomarbeit am Institut für Theoretische Physik:
„Dynamik der Plasmabildung beim Laserbeschuss
von metallischen Oberflächen“

Abschluss: Diplom

11.1995-06.2002 Wiss. Mitarbeiterin am Institut für Technische Physik

07.2002-04.2003 arbeitslos

seit 04.2003 Applikationingenieurin (IAV, Gifhorn)

Cremlingen, 08.10.2003